INGENIERIA DE LA CINETICA QUIMICA

J.M. SMITH



Título original en inglés:
CHEMICAL ENGINEERING KINETICS

Traducido por:
ING. QUIM. ANTONIO EROLES GOMEZ, Ph. D.

Edición autorizada por:
McGRAW-HILL BOOK COMPANY

ISBN-0-07-058710-8

Sexta impresión
febrero de 1991

ISBN 968-26-0628-4

COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL, S. A. DE C. V.
CALZ. DE TLALPAN NÚM. 5022, MÉXICO 22, D. F.

MIEMBRO DE LA CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA EDITORIAL
Registro Núm. 43

IMPRESO EN MEXICO PRINTED IN MEXICO

CONTENIDO

PREFACIO DE LA TERCERA EDICION

En la década transcurrida desde la publicación de la segunda edición, los progresos logrados en el diseño de reactores han vuelto a hacer necesaria una revisión bastante completa de todos los capítulos. Esta revisión proporcionó una oportunidad para mejorar la presentación de los conceptos básicos. Los cambios más importantes de este tipo se encuentran en los Caps. 3-5. Las ecuaciones de conservación de la masa del Cap. 3 se han desarrollado de una manera más general. Esta presentación permite que las expresiones de diseño para formas específicas de reactores, tal como aparecen en el resto del libro, se puedan obtener directamente por simplificación de las ecuaciones generales. El análisis de los reactores con recirculación, que no se incluyó en la segunda edición, se introduce en el Cap. 4. Los temas de reactores semicontinuos (Cap. 4) se han modificado de tal manera que, junto con los reactores con recirculación, proporcionen ilustraciones adicionales de las ecuaciones generales de conservación de la masa obtenidas en el Cap. 3. Para lograr una presentación más clara, los balances de masa y de energía se estudian como temas completamente separados. De esta manera, la ecuación general de conservación de la energía se desarrolla en el Cap. 5, donde se usa para el diseño de reactores no isotérmicos.

Otro de los cambios estructurales del texto consiste en la presentación de los temas de procesos heterogéneos, catálisis y propiedades de los catalizadores. La adsorción y los aspectos generales de la catálisis se incluyen ahora en el Cap. 7, que en la segunda edición era un tratamiento introductorio corto de los procesos heterogéneos. Se espera que esta modificación del Cap. 7 constituya una introducción más fundamentada a los procesos heterogéneos fluido-sólido que se estudian en el resto del texto. Después, el Cap. 8 está dedicado principalmente a las propiedades físicas y a la preparación de los catalizadores sólidos. Se incluye una nueva sección que proporciona ejemplos de catalizadores, para contar con una guía de los tipos de catalizadores conocidos por su efectividad en diferentes tipos de reacciones.

Uno de los principales objetivos de la tercera edición, así como de las anteriores, consiste en proporcionar ejemplos de diseño de reactores e interpretación de los da-

tos de laboratorio para reacciones químicas reales. Esto suele requerir la inclusión de cálculos numéricos repetitivos (para la resolución de ecuaciones diferenciales). En la tercera edición, estos cálculos se basan primordialmente en un método de Runge-Kutta. Sin embargo, cuando se hace necesario mostrar con más claridad el significado físico de los cálculos, se usa también el método Euler, que es más simple.

Aun cuando los objetivos de los Caps. 10 al 13 permanecen sin modificaciones, la importancia de los reactores de tres fases ha requerido la inclusión de principios de diseño y aplicaciones para reactores de suspensión y de lecho percolador. Además, se discute también en el Cap. 13 el tema de reactores monolíticos (continuos con catalizador de fase sólida). En los Caps. 10 y 13 se estudian con mayor detalle los reactores de lecho fluidificado, incluyendo una versión más simple del modelo del burbujeo de gases.

Los temas que se presentan en cada capítulo son muy semejantes a los descritos en forma general por el prefacio de la segunda edición, a excepción de las modificaciones ya señaladas y otras adiciones. El objetivo del libro en su totalidad sigue siendo el mismo -proporcionar una presentación clara pero razonablemente explicada del diseño de reactores, con ilustraciones tomadas de sistemas químicos prácticos y realistas-. Este libro debe ser de fácil comprensión para los estudiantes del cuarto y posiblemente tercer años de los programas universitarios de ingeniería química. La totalidad de la obra puede estudiarse en dos semestres, aunque en algunos casos. podría hacerse más intensivo para un solo semestre.

Nuestro agradecimiento a numerosos estudiantes y colegas por sus valiosas discusiones y sugerencias, y especialmente a C. S. Tan, quien tanto ayudó con los cálculos numéricos.

J. M. Smith

PREFACIO DE LA SEGUNDA EDICION

La primera edición de la obra ***Ingeniería de la Cinética Química*** apareció cuando el diseño racional de reactores químicos era un campo incipiente en comparación con el cálculo comercial empírico. Desde entonces, se han logrado avances tan notables en cinética, catálisis, y especialmente en los aspectos de ingeniería de diseño, que esta segunda edición constituye una versión completamente nueva. En vista de los conocimientos actuales, el enfoque de la primera edición resulta inadecuado con respecto a la cinética de los sistemas de reacciones múltiples, el mezclado de los reactores no ideales, los efectos térmicos y las velocidades totales de las reacciones heterogéneas. Sin embargo, el objetivo de la obra sigue siendo una presentación clara e ilustrativa de los procedimientos de diseño basados en principios científicos.

Un buen diseño de reactores químicos requiere conocimientos de cinética química, así como de algunos procesos físicos, tales como el transporte de masa y energía. Por tanto, la velocidad intrínseca de las reacciones químicas se trata en forma general en el segundo capítulo, como una relación específica a la catálisis en el octavo y el noveno. Aunque en el Cap. 1 se incluye un breve repaso de la termodinámica química, se recomienda estudiar los fundamentos de este tema en forma más detallada. En el Cap. 2 se exponen los principios teóricos y de introducción de la cinética, de manera que no resulta indispensable contar con conocimientos previos.

En el Cap. 3 se presentan los conceptos de diseño de reactores, desde el punto de vista del efecto de la geometría del reactor y de las condiciones de operación, sobre las ecuaciones de conservación de la masa y la energía. Se pone énfasis en las suposiciones relacionadas con los casos extremos del comportamiento de flujo tapón o tubular y los tanques con agitación. En este capítulo se incluye una breve introducción a las desviaciones de estas formas ideales, que se complementa con una presentación más detallada del los efectos del mezclado sobre la conversión, en el Cap. 6. En los Caps. 4 y 5 se examinan las formas ideales de reactores homogéneos, con énfasis en los sistemas de reacciones múltiples. Este último capítulo estudia el comportamiento no isotérmico.

El Cap. 7 es una introducción a los sistemas heterogéneos. Se introduce el concepto de velocidad total de las reacciones para relacionar el diseño de los reactores heterogéneos con los conceptos previamente estudiados de diseño de reactores homogéneos. El objetivo secundario de este capítulo consiste en estudiar, en forma preliminar, el método para combinar los procesos químicos y físicos para obtener la velocidad total de reacción.

El Cap. 8 comienza con una discusión de catálisis especialmente en lo que se refiere a superficies sólidas, y esto conduce directamente a los conceptos de adsorción y a los procesos físicos de los sólidos porosos. Este último tema se discute en gran detalle debido a la importancia de las reacciones con catalizadores sólidos, así como a causa de su estrecha relación con la teoría del transporte intragranular, esto es, el transporte interno de los gránulos o tabletas compactadas (que se considera en el Cap. ll). Todo esto constituye la base para la formulación de las ecuaciones de velocidad intrínseca en un centro catalítico, que se estudia en el Cap. 9.

El objetivo de los Caps. 10 y ll consiste en combinar las ecuaciones de velocidad intrínseca con las velocidades de transporte, tanto intragranular como fluido-gránulo, para poder obtener ecuaciones de velocidad total útiles para diseño. En este punto se discuten los modelos de gránulos catalíticos porosos y los factores de efectividad. Los reactores de suspensión o de lechada ofrecen un excelente ejemplo de la interrelación entre los procesos químicos y físicos e ilustran la formulación de las VR-locidades totales de reacción.

Esta obra ha sido escrita bajo el punto de vista de que el diseño de un reactor químico requiere, en primer lugar, un estudio de laboratorio para establecer la velocidad intrínseca de la reacción, y subsecuentemente una combinación de la expresión de la velocidad con un modelo del reactor a escala comercial para predecir su funcionamiento. En el Cap. 12 se analizan diversos tipos de reactores de laboratorio, prestándose atención especial a la forma en que se pueden reducir los datos para obtener las ecuaciones de velocidad tanto intrínseca como total. A continuación se examina el problema de los modelos. En este caso se supone que se cuenta con una ecuación de velocidad total, y el objetivo es emplearla conjuntamente con un modelo, para predecir el funcionamiento de una unidad a gran escala. Se consideran diversos reactores, aunque se le presta una atención especial al tipo de lecho fijo. Finalmente, en el último capítulo se analizan las reacciones gas-sólido no catalíticas tanto desde el punto de vista de un solo granulo sólido (velocidad total), como en términos del diseño del reactor. Estos sistemas sirven como ejemplos de la interacción de los procesos físicos y químicos en condiciones *transitorias*.

No hemos intentado incluir todos los tipos de cinética o de reactores. Hemos tratado de presentar en la forma más clara y simple posible, todos los aspectos del diseño de procesos para unos cuantos tipos comunes de reactores. El material que se presenta debe resultar fácilmente comprensible para los estudiantes del cuarto año universitario. La totalidad del libro puede cubrirse con comodidad en dos semestres y quizás también en dos trimestres.

Las sugerencias y críticas de numerosos colegas y estudiantes han sido muy valiosas para esta revisión, por tanto, expreso mi agradecimiento para todos ellos. Las diversas y estimulantes discusiones sostenidas con el Prof. J. J. Carberry sobre la enseñanza de la íngeniería de las reacciones químicas resultaron de gran ayuda. Mani-

fiesto mi agradecimiento a las Sras. Barbara Dierks y Loretta Charles, por su delicada y eficiente labor en la transcripción del manuscrito. Finalmente, este libro está dedicado a mi esposa, Essie, y a mis estudiantes, cuyo entusiasmo y esfuerzos de investigación han sido una constante inspiración.

J. M. Smith

Factores de conversión que relacionan a las unidades inglesas más comunes con las unidades SI

Unidad común	Unidad SI equivalente
angstrom	0.1 nm
atmosfera (normal)	101.325 kPa
Btu	1.055056 kJ
Btu/(lb_m·°F)(capacidad calorífica)	4.1868 kJ/(kg·K)
Btu/h	0.2939711 W
Btu/pie²	11.35653 kJ/m²
Btu/(pie²·h·°F)(coeficiente de transferencia de calor)	5.678263 J/(m²·s·K)
Btu/(pie²·h)(flujo específico de calor)	3.154591 J/(m²·s)
Btu/(pie·h·°F)(conductividad térmica)	1.730735 J/(m·s·K)
caloría	4.1868 J
cal/(g·°C)(capacidad calorifica)	4.1868 kJ/(kg·K)
cal/mol g	4.186 kJ/mol kg
cal/(mol g)(K)	4.186 kJ/(mol kg)(K)
centipoise (viscosidad absoluta)	1.0 mPa·s
centistoke (viscosidad cinemática)	1.0 x 10^{-6} m²/s
t(°F)	(t + 359.67)/(1.8)K
T(°F)	T/(1.8) K
dina	10.0 μN
pie	0.3048 m
pie²	9.290304 x 10^{-2} m²
pie³	2.831685 x 10^{-2} m³
galón (líquido, EUA)	3.785412 x 10^{-3} m³
caballo de fuerza (550 pie-lb_f/s)	745.6999 W
pulgada	2.54 x 10^{-2} m
plg Hg (60 °F)(pulgadas de mercurio de presión)	3.37685 kPa
plg H_2O (60 °F)(pulgadas de agua a presión)	0.24884 kPa
kg_f (kilogramo fuerza)	9.80665 N
milla	1609.334 m
mmHg (0 °C) (milimetros de mercurio a presión)	0.133322 kPa
poise (viscosidad absoluta)	0.1 Pa·s
lb_f (libras fuerza)	4.448 222 N
lb_m (libras masa-avoirdupois)	0.4535924 kg
lb/plg², psi (libras por pulgada cuadrada de presión)	6.894757 kPa
stoke (viscosidad cinemática)	1.0 x 10^{-4} m²/s

1 Pa = 1 N/m²

LISTA DE SIMBOLOS

En la siguiente lista se incluyen los símbolos comunes que se usan en el texto. Los símbolos más especializados se definen en el texto al estudiar los conceptos correspondientes.

A	factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius
A	área, (longitud)*
a	actividad o radio de poro
a_m	superficie externa por unidad de masa, $(\text{longitud})^2$/masa
a_v	superficie externa por unidad de volumen, (longitud)’
C_i	concentración del componente i, mol/vol
C_e	concentración en una corriente de salida
C_0, C_f	concentración en una corriente de alimentación
C_b	concentración global de una corriente de fluido
C_i	concentración del componente i adsorbido en una superficie catalítica, mol/(masa de catalizador)
C_s	concentración en la superficie del catalizador
c_p	capacidad calorífica mola1 o calor específico a presión constante, energía/(temperatura)(mol o por unidad de masa)
D	difusividad global y difusividad de Knudsen
$\mathscr{D}_{AB}$	difusividad global de A o B en un sistema binario, $(\text{longitud})^2$/tiempo
$\mathscr{D}_K$	difusividad de Knudsen, $(\text{longitud})^2$/tiempo
$\mathscr{D}_s$	difusividad superficial, $(\text{longitud})^2$/tiempo
D_e	difusividad efectiva (basada en el área total de poros para el área no porosa), $(\text{longitud})^2$/tiempo
D_L	coeficiente axial de dispersión, $(\text{longitud})^2$/tiempo
d	diámetro de un tubo
d_p	diámetro de partícula o gránulo compactado
E	energía de activación, energía/mol

F velocidad de alimentación, masa o moles/tiempo
ΔF cambio de energía libre de una reacción, energía/mol
f fugacidad
G velocidad en masa de un fluido, masa/(área)(tiempo)
H entalpía, energía/masa o constante de la ley de Henry
H' velocidad de entalpía, energía/tiempo
ΔH cambio de entalpía de una reacción, energía/mol
h coeficiente de transferencia de calor, energía/(tiempo)(área)(diferencia de temperaturas)
$J(\theta)$ función de distribución del tiempo de residencia
j factor j véanse las Ecs. (10-9) y (10-11)
K constante de equilibrio de una reacción
K_a constante de equilibrio de adsorción
k constante de velocidad de la reacción directa
k' constante de la velocidad de la reacción inversa
k_B constante de Boltzmann, 1.3805 x 10^{16} erg/K o 1.3805 x 10^{-23} J/K
k_e conductividad térmica efectiva, energía/(tiempo)(longitud)(temperatura)
k_f conductividad térmica, energía/(tiempo)(longitud)(temperatura)
k_m coeficiente de transferencia de masa (partícula a fluido), masa o mol/(tiempo)(área)(diferencia de concentraciones)
k_o constante de velocidad total
L longitud
M peso molecular (W), masa/mol
m masa
n_i moles de componente i
N_i velocidad de flujo molal (o velocidad de difusión) del componente i, mol/tiempo
N_0 número de Avogrado, 6.023 x 10^{23} moléculas/mol
p_i presión parcial
p_t presión total
Pe número de Peclet, uL/D_L o ud_p/D_e
Pr número de Prandtl, $c_p\mu/K_f$
Q velocidad de flujo volumétrico, volumen/tiempo o transferencia de energía como calor o energía
Q' velocidad de transferencia de calor, energía/tiempo
q flujo de calor, energía/(área)(tiempo)
R relación de recirculación
R_g constante de los gases, energía/(mol)(K)
Re número de Reynolds
r radio, coordenada radial
$\underline{r}_i$ velocidad de reacción del componente i, moles/(volumen)(tiempo)
$\mathbf{r}_i$ velocidad promedio de reacción, moles/(volumen)(tiempo)
$\mathbf{r}_p$ velocidad promedio de reacción, moles/(masa de catalizador)(tiempo)
$\mathbf{r}_v$ velocidad total de reacción, moles/(volumen del reactor)(tiempo)
S selectividad
S_o, S_p selectividad total, selectividad de punto
S entropía, energía/(mol)(temperatura)

A S	cambio de entropía de una reacción, energía/(mol)(temperatura)
S_g	área superficial de un poro (de catalizador) por unidad de masa
Sc	número de Schmidt, $\mu/\rho\mathscr{D}$
T	temperatura absoluta
t	tiempo
U	energía interna por mol o coeficiente total de transferencia de calor, energía/(tiempo)(área)(diferencia de temperaturas)
u	velocidad superficial, longitud/tiempo
V_g	volumen de poros (de catalizador), volumen/masa
V	volumen de reactor
v	velocidad, longitud/tiempo
v	volumen específico 0 molal, vol/(masa) 0 vol/(mol)
W	masa de catalizador
w	fracción de peso
X	centro activo de la superficie de un catalizador
x	conversión, rendimiento o distancia
y_i	fracción mol del componente i
z	distancia axial
γ	coeficiente de actividad o relación de la velocidad total a la velocidad evaluada en condiciones de flujo global
ϵ	fracción de espacios vacíos
ϵ_s	fracción de sólidos
η	factor de efectividad
θ	tiempo de residencia
$\bar{\theta}$	tiempo medio de residencia
λ	trayectoria libre media
μ	viscosidad, masa/(longitud)(tiempo)
P	densidad, masa/volumen
PP	densidad de un gránulo de catalizador, masa/volumen
Φ	módulo tipo Thiele para un catalizador poroso
ρ_B	densidad de lecho ·de gránulos catalíticos, masa/volumen
δ	factor de sinuosidad (en un gránulo de catalizador)
ξ	grado de verificación de una reacción
ν_i	coeficiente estequiométrico
ϕ_i	rendimiento cuántico

Subíndices

prom	promedio
b	global
c	catalizador o punto crítico
B	lecho
g	gas
i	interfase entre dos fases
L	líquido
p	particuh 0 gránulo
s	superficie, sólido o esférico

las letras en tipo negro denotan un vector (excepto en el caso de la velocidad, r)

1

INTRODUCCION

El objetivo principal de este libro consiste en aprender cómo diseñar equipo para llevar a cabo las reacciones químicas que se desean. El diseño y la operación de estos equipos, esto es, de los reactores, requiere conocer las velocidades de los procesos tanto físico como químicos. Los principios que gobiernan a las transferencias de masa y energía son frecuentemente tan importantes como los que rigen a la cinética química. Esta combinación de las operaciones físicas y químicas es una de las características distintivas de la ingeniería química; el diseño de reactores químicos es una actividad específica de los ingenieros químicos.

El diseño de un reactor implica la contestación de las siguientes preguntas: ¿Qué tipo y tamaño de equipo se necesita para lograr el grado deseado de verificación de la reacción? ¿Qué condiciones de operación (temperaturas, presiones, velocidades de flujo) se requieren? ¿Qué dispositivos son necesarios para intercambiar la energía (generalmente en forma de calor) con los alrededores? Las respuestas a estas preguntas constituyen el ***diseño de proceso del reactor.*** Un análisis de costos para determinar el diseño más provechoso, introduce más problemas con respecto a materiuies de construcción, corrosión, requerimientos de agua y energía, y mantenimiento. Para lograr un máximo de utilidades es necesario determinar la instrumentación y los métodos de control (que pueden ir desde un sistema manual hasta una computadora de circuito cerrado) para una operación óptima. El diseño óptimo depende también, indirectamente, de las estimaciones de las condiciones del mercado, tales como las relaciones precio-volumen de los reactantes y los productos. Aunque estos factores son muy importantes para el diseño y el funcionamiento de los reactores, no se incluirán en este libro. Nuestro concepto del término ***diseño*** estará limitado al ***diseño de proceso;'***

¿Cómo se debe proceder para combinar las velocidades de los procesos químicos y físicos para diseñar un reactor? La característica básica consiste en es-

tablecer las ecuaciones de conservación de la masa y la energía[1] para el tipo de reactor seleccionado. La resolución de estas ecuaciones, que puede ser algebraica o diferencial, permite obtener el grado de verificación de la reacción y las condiciones de operación. En las ecuaciones de conservación aparecen dos clases de términos: 1) términos que expresan procesos físicos, esto es, velocidades de transferencia de energía y de masa de especies químicas específicas, y 2) términos que expresan velocidades de conversión de una especie química en otra. Esta última cantidad se refiere a procesos químicos y para cada reacción involucrada, se le llama velocidad ***intrínseca*** de dicha reacción. En la actualidad todavía no es posible predecir con precisión estas velocidades intrínsecas, por lo que es necesario determinarlas experimentalmente. Sin embargo, se cuenta con bastantes conocimientos relativos a las variables que afectan a las velocidades intrínsecas y existen ecuaciones que correlacionan datos de velocidades. A este tema se le llama ***cinética química.*** Se discute brevemente en la Sec. 1-2 y cuantitativamente y en detalle en el Cap. 2 para las reacciones homogéneas, y en los Caps. 8 y 9 para las reacciones catalíticas heterogéneas. El objetivo de estos capítulos es el de obtener las expresiones para velocidades intrínsecas, que puedan usarse en las ecuaciones de conservación.

La forma de las ecuaciones de conservación depende del tipo de reactor pero no de las reacciones químicas específicas involucradas. Además, los términos de transferencia de masa y de energía de estas ecuaciones tienen siempre la misma forma para cada tipo de reactor. Por tanto, los problemas de diseño son esencialmente iguales para cada tipo de reactor; la única diferencia entre un sistema reaccionante y otro es la ecuación de la velocidad intrínseca. Esta generalización representa una ventaja para la organización didáctica de este libro. De esta manera, en todos los capítulos dedicados al diseño de reactores, se aplican ecuaciones de conservación a diversos tipos de reactores. En el Cap. 3 se introducen las dos clasificaciones extremas basadas en la geometría, el reactor de tanque con agitación y el reactor de flujo tapón, Después, en los Caps. 4, 5 y 13, se consideran las aplicaciones para los reactores catalíticos homogéneos y heterogéneos. En la Sec. 1-5 se presenta un tratamiento cualitativo de diversos tipos de reactores. En contraste con la cinética intrínseca, existen correlaciones confiables para las velocidades de muchos procesos de transferencia de masa y energía. Por tanto, no se requieren datos experimentales para evaluar estos términos en las ecuaciones de conservación.

Aunque es necesario obtener velocidades intrínsecas de reacción a partir de datos experimentales, dichas velocidades no siempre pueden determinarse con este tipo de datos. Esto se debe a que las concentraciones y las temperaturas que pueden medirse con facilidad pueden no ser iguales a las que existen en el lugar donde se verifica la reacción. Esto puede ser más probable cuando existe más de una fase en el reactor. Considérese la oxidación del dióxido de azufre gaseoso a trióxido de azufre gaseoso con aire, sobre un catalizador de pentóxido de vanadio (sólido poroso). Para

---

[1] El principio de la conservación del momento se usa poco en el diseño de reactores. Existen dos razones para ello. La primera es que los cambios de presión en un reactor suelen ser menos importantes que los de composición y temperatura. La segunda es que la geometría de muchos reactores es tan complicada que, hasta ahora, no ha sido posible usar el principio del momento para predecir distribuciones de velocidad detalladas, aun cuando este tipo de información sería muy útil para el diseño.

suministrar SO, a la superficie catalíticamente activa del sólido, se debe verificar una transferencia de masa de la corriente global de SO, a la superficie sólida. Puesto que esta transferencia de masa requiere que exista una diferencia de concentración, la concentración de SO_2 en la mezcla gaseosa total debe ser mayor que la concentración en la superficie del catalizador. Por tanto, la velocidad de reacción medida no será igual a la velocidad intrínseca correspondiente al valor conocido de la concentración global de SO_2, sino que equivaldrá a la velocidad intrínseca que corresponde a una concentración desconocida en la superficie del catalizador. Este caso ilustra el acoplamiento de los procesos químicos (cinética intrínseca) y los procesos físicos (en este ejemplo, la transferencia de masa del SO,) al nivel de la velocidad local. Para poder obtener una ecuación para la velocidad intrínseca a partir de esta información, se tiene que considerar el efecto de la transferencia de masa. Usaremos el término ***velocidad global*** para describir la velocidad medida, esto es, la velocidad asociada con las concentraciones y temperaturas globales. La relación entre las velocidades de reacción global e intrínseca se considera en detalle en los Caps. 10 a 12. Una de las ventajas del concepto de la velocidad global consiste en que su uso en el diseño de reactores significa que se puede usar la misma forma de ecuaciones de conservación tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos.

En la siguiente sección se estudia en detalle el efecto de esta interacción entre los procesos químicos y físicos para el diseño de reactores.

l-l Interpretación de datos de velocidad, cálculo comercial y diseño

El ingeniero químico depende de la información suministrada por el químico de laboratorio, la planta piloto o el reactor a gran escala, para desarrollar sus tareas de disefio. Tal como ya se dijo, de esta información necesita extraer, entre otras cosas, las velocidades de las reacciones químicas involucradas, es decir, la.cinética química del sistema. Para lograr esto debe separar los efectos de los procesos físicos de los datos observados, obteniendo así información de velocidades concernientes exclusivamente a la etapa de transformación química. Después de esto se puede reintroducir la influencia de las etapas físicas para el tipo de reactor y las condiciones de operación seleccionadas para la planta comercial. La interrelación de las etapas físicas y químicas debe considerarse dos veces: Primero para obtener las expresiones de velocidad de reacción a partir de los datos de laboratorio y de planta piloto, y nuevamente al usar estas ecuaciones de velocidad de reacción para diseñar el reactor a escala comercial. El primer paso, esto es, la interpretación de los datos de velocidad, es tan importante como el segundo, y generalmente implica el mismo tipo de análisis. Por consiguiente, los siguientes capítulos incluyen algunos casos en los que la interpretación de los datos de laboratorio se discute paralelamente con los problemas de diseño del reactor. Además, el Cap. 12 está dedicado casi exclusivamente a la interpretación de los datos de laboratorio para reacciones catalíticas. La interpretación de los datos de reactores de laboratorio suele ser menos difícil, y no siempre incluye las mismas etapas (en orden inverso) que el diseño de reactores. Puesto que hay menos limitaciones (por ejemplo, de tipo económico) existe más flexibilidad en la selección de un reactor de laboratorio. Es muy común diseñar un reactor de laboratorio para reducir al mínimo la importancia de los procesos físicos (véase el Cap. 12). Esto con-

duce a resultados más precisos para las velocidades intrínsecas de las etapas químicas. Por ejemplo, un reactor de laboratorio puede operarse en condiciones casi isotérmicas, eliminando las consideraciones de transferencia de calor, mientras que dicho tipo de operación sería antieconómica en un sistema a escala comercial.

Es importante considerar la relación entre el cálculo *comercial* (la proyección de los datos de laboratorio de planta piloto a un reactor comercial) y el diseño del reactor. En principio, si se conocen las velocidades de las reacciones químicas, es posible diseñar cualquier tipo de reactor, introduciendo los procesos físicos apropiados asociados con dicho tipo de equipo. El cálculo comercial es una versión abreviada del proceso de diseño. Las resistencias físicas no se separan de los datos obtenidos en el laboratorio sino que se proyectan directamente a una unidad grande que supuestamente produce la misma interrelación de procesos químicos y físicos. Si se pueden determinar las dimensiones y las condiciones de operación del reactor a gran escala, para asegurarse que las interrelaciones de los procesos químicos y físicos son iguales a las de la unidad de laboratorio, entonces los resultados de laboratorio pueden usarse directamente para predecir el comportamiento del reactor a gran escala. En los procesos de cálculo comercial no se determina la velocidad de las etapas químicas, es decir, no se evalúa la cinética química del sistema. El cálculo comercial no siempre es aplicable, pero, cuando resulta adecuado, proporciona, un método rápido para obtener tamaños aproximados de reactores, y también es indicativo de los parámetros importantes de la interrelación entre los procesos físicos y químicos (véase la Sec. 12-5).

El cálculo comercial tiene más probabilidades de resultar bien cuando las operaciones de laboratorio y comercial se llevan a cabo en el mismo tipo de sistema. Supóngase que los datos de laboratorio para la pirólisis o cracking de hidrocarburos se obtienen con un tubo continuo a través del cual fluye la mezcla reaccionante. Si se propone utilizar un reactor de flujo tubular de este tipo para la planta comercial, puede ser posible proyectar la operación de la planta piloto en tal forma que ambos sistemas tengan los mismos gradientes de temperatura y concentración dentro del tubo. Entonces, el funcionamiento del reactor a gran escala -por ejemplo, en lo que se refiere a la conversión de los reactantes en diversos productos- puede predecirse directamente de los resultados de laboratorio. Sin embargo, si los datos de laboratorio se obtienen con un reactor por lotes, esto es, en un tanque o recipiente en el cual se cargan inicialmente los materiales reaccionantes (véase la Sec. 1-6), resulta difícil proyectarlos directamente al reactor tubular comercial. En este caso sería necesario analizar los datos de laboratorio para obtener la ecuación de velocidad para las reacciones químicas, y utilizar estos resultados para diseñar el reactor comercial. En este libro enfatizaremos este proceso de dos etapas para la determinación de las velocidades de reacción en base a datos de laboratorio, utilizando estas velocidades para el diseño.

Estos comentarios no implican que los datos de una planta piloto que sea una réplica a pequeña escala de la unidad comercial que se propone no tengan ningún valor. Este tipo de información permite que una importante evaluación tanto de los datos de velocidad obtenidos en el laboratorio, como de los procesos para reintroducir los procesos físicos en el reactor piloto y, supuestamente, en.el equipo comercial.

Hasta ahora, hemos discutido la interrelación de los procesos químicos y físicos en forma general. Analicemos el problema con más detalle, considerando un sistema reaccionante simple, la conversión del hidrógeno *orto* a la forma *para*.[2] Debido a las limitaciones termodinámicas (véase la Sec. 1-3), esta reacción debe llevarse a cabo a temperaturas bajas, con el objeto de obtener un buen rendimiento en la conversión a la forma para el hidrógeno. A temperaturas reducidas resulta necesario usar un catalizador para lograr una velocidad de reacción rápida. El tipo de reactor que se prefiere para este caso es un sistema continuo de estado estable en el cual el hidrógeno fluye a través de un tubo empacado o rellenado con gránulos compactados del catalizador sólido. Considérese la interpretación de las mediciones de velocidad efectuadas con una versión de laboratorio de este tipo de reactor. Los datos observados consistirían en una serie de mediciones de las composiciones de hidrógeno en las corrientes de entrada y de salida del reactor. Las variables probables serían el flujo de hidrógeno a través del reactor, la fracción molar de hidrógeno *para* en la alimentación al reactor y la temperatura. El calor de reacción es despreciable, por lo que la totalidad del sistema del reactor puede operarse fácilmente en condiciones isotérmicas.

El primer problema del diseño de un reactor para la producción de parahidrógeno consiste en obtener, a partir de las mediciones experimentales, una expresión cuantitativa de la velocidad de reacción en la superficie del catalizador. Específicamente, debemos separar de los datos observados, las resistencias difusionales entre el punto en el que se mide la composición -la salida del reactor- y el punto en el que se verifica la transformación química -la interfase gas-sólido en la superficie del catalizador-. Existen tres efectos difusionales que pueden causar una diferencia entre la conversión medida en la salida del reactor y la que se predice en base a la velocidad en la interfase del catalizador. La primera se origina en las características de mezclado del fluido a medida que fluye alrededor de las partículas del lecho fijo. Pueden presentarse desviaciones o cortocircuitos de tal manera que parte de la corriente no entra en contacto con el catalizador; además, puede existir difusión o retromezclado del fluido a medida que fluye por el lecho. Como resultado, la cantidad observada de parahidrógeno en el gas de salida puede ser inferior a la esperada. El segundo factor es la tendencia del fluido a adherirse al gránulo de catalizador, por lo que éste queda rodeado de una capa de fluido relativamente estancada que opone resistencia a la transferencia de masa. Esto quiere decir que es necesario que se establezca un gradiente de concentración de parahidrógeno entre la superficie externa del gránulo y la totalidad del gas, antes de que el parahidrógeno se incorpore a la corriente de gas. Esto reduce la cantidad de parahidrógeno disponible para la fase gaseosa global. Un tercer factor es que la mayor parte de la superficie activa del catalizador está situada en los poros del interior del gránulo. El reactante debe penetrar a esta superficie porosa interior difundiéndose en el gránulo, y el producto debe poder difundirse hacia el exterior una vez formado. Este proceso es obstaculizado por la resistencia interna de la partícula, lo que causa otra reducción del contenido

[2] Este problema de diseño de reactores tiene importancia práctica debido a las mejores propiedades de almacenamiento del hidrógeno liquido cuando está en forma para. Noriaki Wakao y J. M. Smith, *AIChE J., 8, 478 (1962).*

de parahidrógeno en la corriente gaseosa. Por tanto, para determinar la velocidad de reacción en la superficie del catalizador (la cinética química del proceso) es necesario evaluar los cambios de concentración para cada uno de estos efectos difusionales, llegandose en última instancia a la obtención de la concentración de parahidrógeno en la superficie porosa interior del gránulo catalizador. La concentración interior se puede usar entonces para establecer la ecuación de velocidad de reacción.

El segundo problema radica en el uso de la ecuación de velocidad para diseñar un reactor comercial. Para ello se reintroducen las resistencias difusionales individuales, de tal manera que se pueda determinar la concentración real de parahidrógeno en la corriente de salida del reactor. Una vez que se conoce la ecuación para la velocidad superficial, es posible, en principio, predecir la conversión de salida para cualquier tipo de reactor, cualquier tamaño de gránulos catalíticos, cualesquiera condiciones de flujo de gas alrededor de los gránulos y cualquier condición de mezclado del fluido alrededor de las partículas en el lecho fijo.

Si se enfocara el mismo problema desde el punto de vista de un calculo comercial empírico, el procedimiento consistiría en intentar seleccionar las condiciones de operación y el tamaño de reactor para el funcionamiento a gran escala, de tal manera que las resistencias difusionales fueran iguales que en el equipo de laboratorio.

Por lo general, las velocidades se consideran en base normal; esto es, por unidad de volumen de mezcla reaccionante para una reacción homogénea, o bien por unidad de masa de catalizador para una reacción heterogénea fluido-sólido de tipo catalítico.

1-2 Cinética química

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La velocidad es la masa, en moles, de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El *mecanismo* es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada. Basolo y Pearson[3] han descrito el término "mecanismo" en la forma siguiente:

> La palabra mecanismo indica todos los procesos individuales colisionales o elementales en los que intervienen moléculas (o átomos radicales o iones) que se verifican simultánea o consecutivamente, produciendo la velocidad total observada. Se entiende también que el mecanismo de una reacción debe proporcionar una idea estereoquímica detallada de cada etapa a medida que se verifica. Esto implica un conocimiento del llamado complejo activado o estado de transición, no sólo en términos de las moléculas constitutivas sino tambitn en términos de la geometría, tales como las distancias y los ángulos interatómicos. En la mayor parte de los casos, el mecanismo postulado es una teoría ideada para explicar los resultados finales observados en los experimentos. Como cualquier otra teoría, la de los mecanismos está sujeta a modificaciones con el correr de los años, a medida que se obtienen nuevos datos o se establecen conceptos referentes a las interreacciones químicas.

[3] F. Basolo y R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.

No es necesario conocer el mecanismo de una reacción para diseñar un reactor. Lo que sí se necesita es una ecuación de velocidad satisfactoria. Sin embargo, el conocimiento del mecanismo es de gran valor para proyectar los datos de velocidad más allá de los experimentos originales y para generalizar o sistematizar la cinética de las reacciones. La determinación del mecanismo de una reacción es una tarea bastante difícil y puede requerir la labor de muchos investigadores durante un buen número de años. Son pocos los sistemas para los cuales se conocen mecanismos confiables. No obstante, existen teorías postuladas para los mecanismos de muchas reacciones, que van desde los dos sistemas homogéneos en fase gaseosa hasta las reacciones complicadas de polimerización en las que intervienen etapas de iniciación, propagación y terminación.

Puesto que el diseño de reactores requiere una ecuación de velocidad confiable, el Cap. 2 estudia la cinética con bastante detalle. No será posible desarrollar procedimientos adecuados para *predecir* las velocidades de reacción hasta que exista una mejor comprensión de los mecanismos de reacción. Es importante que los técnicos involucrados en el diseño de reactores tengan conocimiento de los nuevos desarrollos de esta área, de tal manera que puedan emplear ventajosamente los nuevos principios de la cinética química a medida que se desarrollan. En el Cap. 2 se incluye una breve discusión de las teorías de reacciones y mecanismos.

La velocidad de una reacción química puede variar desde un valor tendiente a infinito hasta esencialmente cero. En las reacciones iónicas, tales como las que se verifican en las películas fotográficas o en las reacciones de combustión a altas temperaturas, la velocidad es extremadamente rápida. La velocidad de combinación de hidrógeno y oxígeno en ausencia de un catalizador a temperatura ambiente, es inconmensurablemente lenta. La mayor parte de las reacciones industriales se verifican a velocidades situadas entre estos extremos, y éstos son los casos para los cuales el diseñador necesita aplicar los datos cinéticos para determinar los tamaños finitos del equipo de reacción. Es especialmente importante conocer la forma en que la velocidad cambia con los parámetros de operación, siendo los más importantes la temperatura, la presión y la composición de la mezcla reaccionante.

Las primeras mediciones cuantitativas de la velocidad de reacciones fueron hechas a mediados del siglo XIX por Wilhelmy,[4] Berthelot y St. Gilles,[5] y Harcourt y Esson.[6] El primer intento para desarrollar una teoría que explicara la forma en la cual las moléculas de una sustancia reaccionan fue el de Arrhenius[7] en 1889. El postuló la existencia de moléculas inertes y de moléculas activas en los reactantes y que solamente las activas poseían suficiente energía para tomar parte en la reacción. Desde estos desarrollos inciales ha habido gran número de estudios experimentales de las velocidades de reacción de una amplia gama de reacciones, pero no se logró ningún avance notable en la teoría hasta los trabajos de Eyring y Polanyi[8] que empezaron en 1920. Utilizando solamente información fundamental tal como la configu-

[4] L. Wilhelmy, *Pogg. Ann.* 81, 413, 499 (1850).
[5] M. Berthelot y L. P. St. Gilles, *Ann. Chim. Phys.*, 63 (3), 385 (1862).
[6] A. V. Harcourt y W. Esson, *Proc. Roy. Soc.* (London), 14, 470 (1865).
[7] S. Arrhenius, *Z. Physik Chem.*, 4, 226 (1889).
[8] H. Eyring y M. Polanyi, *Z. Physik Chem. B*, 12, 279 (1931).

ración, dimensiones y fuerzas interatómicas de las moléculas reaccionantes, estos investigadores postularon la teoría del complejo activado para predecir la velocidad de reacción. Debido al inexacto conocimiento de las fuerzas interatómicas, etc., salvo para moléculas muy simples, la teoría del complejo activado no es útil para calcular velocidades de reacción con suficiente exactitud para trabajos de ingeniería. Si bien estos desarrollos teóricos han sido de gran valor para entender el cómo y el porqué de las reacciones químicas, la evaluación cuantitativa de la velocidad de reacción sigue siendo un problema experimental.

La gran cantidad de datos experimentales sobre velocidades de reacciones químicas ha establecido formas empíricas confiables para la expresión matemática de los efectos de variables, tales como la temperatura y la composición sobre la velocidad. Estos resultados se interpretan para varios tipos de reacciones en el Cap. 2.

1-3 Cinética y termodinámica

A partir de los principios de la termodinámica y de ciertos datos termodinámicos, puede calcularse el limite *máximo* al cual puede llegar una reacción química. Por ejemplo, a 1 atm de presión y a una temperatura de 680 °C, y empezando con 1 mol de bióxido de azufre y ½ mol de oxígeno, el 50% del bióxido de azufre puede convertirse a trióxido. Estos cálculos termodinámicos resultan en valores máximos para la conversión de una reacción química, pues sólo son correctos para condiciones de equilibrio, esto es, condiciones para las cuales no hay tendencia posterior de cambio con respecto al tiempo. De esto se deduce que la velocidad neta de una reacción química debe ser cero en el punto de equilibrio. Por tanto, una gráfica de la velocidad de reacción [por ejemplo, en unidades de moles-g de producto/(s) (unidad de volumen de mezcla reaccionante)] en función del tiempo se aproximará siempre a cero a medida que el tiempo se aproxime a infinito. Este es el tipo de situación que muestra la curva *A* de la Fig. l-l, donde la velocidad se aproxima a cero asintóticamente. Desde luego que hay algunos casos para los cuales se alcanza el equilibrio con más rápidez, por lo que la velocidad se vuelve de hecho cero a un tiempo finito, tal como lo ilustra la curva *B*.

En forma similar, la *conversión* (fracción de reactante transformada o convertida) calculada a partir de datos termodinámicos seria el punto final de una curva de conversión en función del tiempo, como se muestra en la Fig. 1-2. De nuevo, la curva *A* representa el caso donde el tiempo requerido para alcanzar las condiciones de equilibrio es grande, en tanto que en el caso *B*, la conversión de equilibrio se alcanza con más rapidez y se logra esencialmente en un tiempo finito. Las curvas *A* y *B* de la Fig. 1-2 podrían aplicarse con exactitud a la misma reacción; la diferencia entre ellas se debe a que la velocidad en el caso *B* ha sido aumentada, por ejemplo, mediante el uso de un catalizador. La velocidad de la reacción aumenta en su inicio sobre la no catalizada, pero la conversión de equilibrio mostrada en la Fig. 1-2, es la misma para los dos casos.

El tiempo disponible para efectuar una reacción química en escala comercial se encuentra limitado si el proceso debe ser económico. Por esto, el intervalo importante de las curvas en las Figs. 1-1 y 1-2, desde el punto de vista práctico, es a valores de tiempos bajos. Por otra parte, la conversión de equilibrio es importante como una

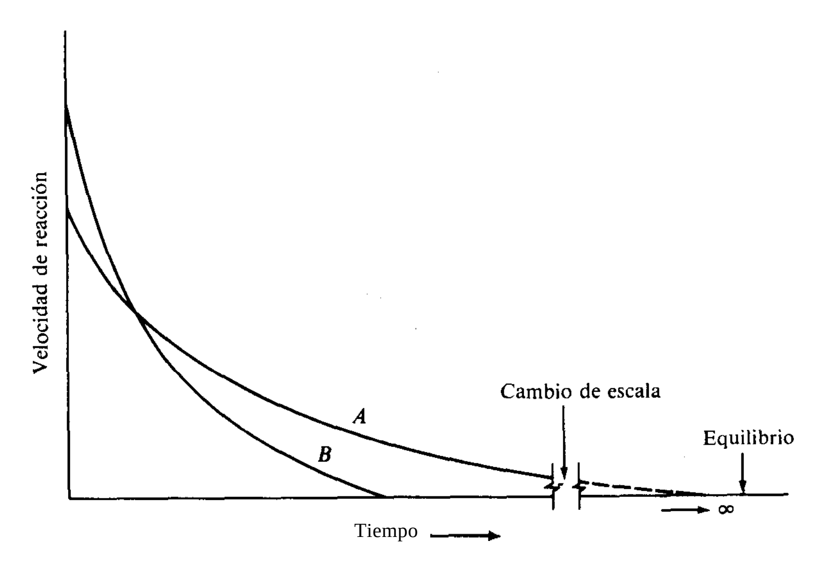


Fig. 1-1 Velocidad de reacción en función del tiempo.

referencia para evaluar el rendimiento real del equipo de reacción. Supóngase que se lleva a cabo un experimento cinético con un tiempo que corresponde a la línea vertical punteada de la Fig. 1-2. A este tiempo, la conversión para la reacción no catalítica es casi de 25% (curva A). La comparación con el valor de equilibrio de 50% indica que la velocidad no catalítica es muy baja y que se aconseja la búsqueda de un catalizador. La curva *B*, dando una conversión de 45%, muestra el beneficio de emplear un catalizador y también indica que no se justifica el esfuerzo adicional para la búsqueda de un catalizador más efectivo. Sin el conocimiento previo

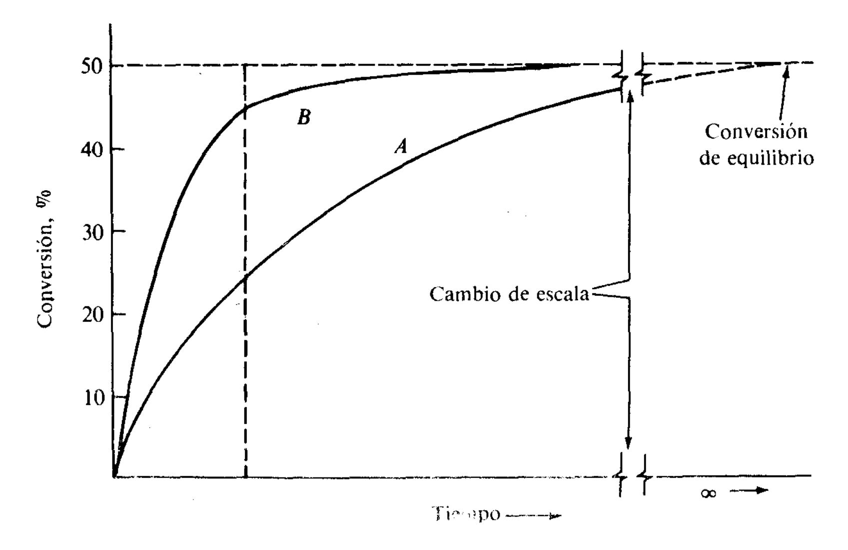


Fig. 1-2 Conversión en función del tiempo

en conversiones de equilibrio, puede llegarse a conclusiones erróneas a partir de los estudios de cinética que muestran las curvas *A* y *B*. Por ejemplo, puede deducirse que el catalizador que da la curva *B* es moderadamente activo y se puede gastar un tiempo considerable intentando descubrir un catalizador que dé una conversión de 70 y 80%. Los cálculos termodinámicos son en lo particular valiosos para estas comparaciones. Sin embargo, el diseño actual del equipo de reacción depende, generalmente, de la localización de las curvas mostradas en las Figs. 1-1 y 1-2 y, por tanto, deben determinarse mediante estudios cinéticos.

La predicción de la conversión de equilibrio requiere conocimientos de los cambios de energía libre de las reacciones involucradas. Aunque la cantidad de datos termodinámicos está en constante aumento, todavía no es posible estimar con precisión la conversión de equilibrio para todas las reacciones. Los cálculos y datos disponibles para sistemas gaseosos son los más confiables. En la siguiente sección se ilustra brevemente la aplicación de la termodinámica a este tipo de cálculos. Para un tratamiento más detallado de la termodinámica del equilibrio de las reacciones químicas, se recomienda consultar algún texto sobre termodinámica.[9]

La velocidad de transferencia de energía tiene importancia en la determinación de la distribución de temperatura en los reactores. Además, en los cálculos de equilibrio intervienen los calores de reacción. La siguiente sección está dedicada a los datos y los métodos referentes a los calores de reacción, seguidos de una discusión de la conversión de equilibrio.

1-4 Termodinámica de las reacciones químicas

Calor de reacción. El ***calor de reacción*** se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura que los reactantes. Para una definición completa de los estados termodinámicos de los productos y los reactantes, también es necesario especificar la presión. Si se toma la misma presión para ambos, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía; ésta es la definición más común del calor de reacción. Se puede calcular el calor de cualquier reacción combinando los calores de formación o los calores de combustión de los productos y los reactantes. Por tanto, la información básica necesaria para calcular los calores de reacción son los calores de formación y de combustión. Existen tablas muy detalladas de este tipo de datos, y en la Tabla l-l se muestran algunos valores para una temperatura de 298 K (25 "C).

Cuando no se cuenta con datos experimentales, existen algunos procedimientos para predecir los calores de reacción. Todos ellos están basados en predicciones de los efectos de las diferencias de estructura química entre los reactantes y los produc-

[9] J. G. Kirkwood e Irwin Oppenheim, "Chemical Thermodynamics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1961; G. N. Lewis y M. Randall, "Thermodynamics", 2a. Ed., revisada por K. S. Pitzer y Leo Brewer, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961; J. M. Smith y H. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 3a. Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1975; H. C. Van Ness, "Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions," The Macmillan Company, Inc., New York, 1964; F. Van Zeggeren y S. H. Story, "The Computation of Chemicat Equilibria," Cambridge University Press, New York, 1970.

Tabla l-l Calores normales de formación y combustión para productos de la reacción $H_2O(l)$ y CO&) a 25 °C, en calorías por mol gramo[10]

Sustancia	Fórmula	Estado	ΔH^o_{f298}	$-\Delta H^o_{c298}$
Parafinas normales				
Metano	CH_4	*g*	-17 889	212 800
Etano	C_2H_6	*g*	-20 236	372 820
Propano	C_3H_8	*g*	-24 820	530 600
n-Butano	C_4H_{10}	*g*	-30 150	687 640
n-Pentano	C_5H_{12}	*g*	-35 000	845 160
n-Hexano	C_6H_{14}	*g*	-39 960	1 002 570
Incremento por átomo de C después de C_6	...	*g*	-4 925	157 440
Monoolefinas normales (1-alquenos)				
Etileno	C_2H_4	*g*	12 4%	337 150
Propileno	C_3H_6	*g*	4 879	491 990
1 -Buteno	C_4H_8	*g*	-30	649 380
1-Penteno	C_5H_{10}	*g*	-5000	806 700
1-Hexeno	C_6H_{12}	*g*	-9 960	964 260
Incremento por átomo de C después de C_6	...	*g*	-4 925	157 440
Otros compuestos orgánicos				
Acetaldehido	C_2H_4O	*g*	-39 760	
Acetileno	C_2H_2	*g*	54 194	310 620
Acido acético	$C_2H_4O_2$	*l*	-116 400	
Benceno	C_6H_6	*g*	19 820	789 080
Benceno	C_6H_6	*l*	11 720	780 980
1-3-Butadieno	C_4H_6	*g*	26 330	607 490
Ciclohexano	C_6H_{12}	*g*	-29 430	944 790
Ciclohexano	C_6H_{12}	*l*	-37 340	936 880
Estireno	C_8H_8	*g*	35 220	1060900
Etanol	C_2H_6O	*g*	-56 030	
Etanol	C_2H_6O	*l*	-66 200	
Etilbenceno	C_8H_{10}	*g*	7 120	1 101 120
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	*l*	-108 580	
Metanol	CH_4O	*g*	-48 100	
Metanol	CH_4O	*l*	-57 036	
Metilciclohexano	C_7H_{14}	*g*	-36 990	1099590
Metilciclohexano	C_7H_{14}	*l*	-45 450	1091 130
Oxido de etileno	C_2H_4O	*g*	-12 190	
Tolueno	C_7H_8	*g*	11 950	943 580
Tolueno	C_7H_8	*l*	2 870	934 500
Compuestos inorgánicos				
Agua	H_2O	*g*	-57 789	
Agua	H_2O	*l*	-68 317	
Amoníaco	NH_3	*g*	−11 040	

[10] Puesto que la mayoría de las comparaciones de calores de reacción están dadas en cal/(mol g), los valores de las Tablas l-l y 1-2 están en estas unidades. Para transformar en unidades SI de joule/(mol kg), los valores en cal/(mol g) se multiplican por 4.1868 x 10^3. Por ejemplo, el calor de formación del metano a 298 K es -17 889 (4.1868 x 10^3) = 74.898 x 10^6 J/(mol kg) o 74.898 x 10^3 kg/(mol kg).

Tabla **1-1 (Continuación)**

Sustancia	Fórmula	Estado	ΔH^o_{f298}	$-\Delta H^o_{c298}$
Azufre:				
Acido sulfúrico	H_2SO_4	*l*	-193 910	
Bióxido	SO_2	*g*	-70 960	
Trióxido	SO_3	*g*	-94 450	
Trióxido	SO_3	*l*	-104 800	
Calcio:				
Carbonato	$CaCO_3$	*s*	-288 450	
Carburo	CaC_2	*s*	-15 000	
Cloruro	$CaCl_2$	*s*	-190 000	
Cloruro	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	*s*	-623 150	
Hidróxido	$Ca(OH)_2$	*s*	-235 800	
Oxido	CaO	*s*	-151 900	
Carbono:				
Carbono elemental	c	grafito	.	94 052
Bióxido	CO_2	*g*	-94 052	
Monóxido	CO	*g*	-26 416	67 636
Hidrogeno:				
Cloruro	HCl	*g*	-22 063	
Hidrógeno elemental	H_2	*g*		68 317
Sulfuro	H_2S	*g*	- 4 815	
Hierro:				
Oxido	Fe0	*s*	-64 300	
Oxido	Fe_3O_4	*s*	-267 000	
Oxido	Fe_2O_3	*s*	-196 500	
Sulfuro	FeS_2	*s*	-42.520	
Litio:				
Cloruro	LiCl	*s*	-97 700	
Cloruro	$LiCl . H_2O$	*s*	-170 310	
Cloruro	$LiCl \cdot 2H_2O$	*s*	-242 100	
Cloruro	$LiCl \cdot 3H_2O$	*s*	-313 500	
Nitrógeno				
Acido nítrico	HNO,	*l*	-41 404	
Oxidos	NO	*g*	21 570	
	NO_2	*g*	7 930	
	N_2O	*g*	19 513	
	N_2O_4	*g*	2 190	
Sodio:				
Carbonato	Na_2CO_3	*s*	-270 300	
Carbonato	$Na_2CO_3 . 10H_2O$	*s*	-975 600	
Cloruro	NaCl	*s*	-98 232	
Hidróxido	NaOH	*s*	-101 990	

REFERENCIA: La mayor parte de estos valores fueron seleccionados dc las publicaciones de Selected Values of Chemical 'fhermodynamic Properties, *Natl. Bur. Stds. Circ.* 500, 1952.

tos. Reid, Prausnitz y Sherwood[11] han descrito y evaluado los métodos más confiables. Este procedimiento es aplicable a compuestos de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y los halógenos.

La variación del calor de reacción con la temperatura depende de la diferencia de capacidades caloríficas molares de los productos y los reactantes. La siguiente ecuación relaciona AH a cualquier temperatura T con el valor conocido a la temperatura T_0:

$$\text{AH}_, = \text{AH}_{,,} + \int_{T_0}^{T} \Delta c_p \, dT \qquad (1\text{-}1)$$

En este caso, ΔC_p es la diferencia de capacidades caloríficas molares,

$$\Delta c_p = \sum (N_i c_{p_i})_{\text{prod}} - \sum (N_i c_{p_i})\text{react} \qquad (1\text{-}2)$$

Si se conocen las capacidades caloríficas *medias*, c_p , para los reactantes y productos en un intervalo de temperatura T_0 a T, no es necesario integrar la Ec. (l-l). Bajo estas condiciones, la relación entre ΔH_T y AH, es

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \sum (N_i \bar{c}_{p_i})_{\text{prod}}(T - T_0) - \sum (N_i \bar{c}_{p_i})_{\text{react}}(T - T_0) \qquad (1\text{-}3)$$

Cuando los reactantes y los productos entran y salen de un reactor a temperaturas diferentes, generalmente es más simple no calcular ΔH_T y evaluar directamente la cantidad de energía que se quiere determinar. En el Ej. l-l se ilustra este procedimiento.

El efecto de la presión sobre el calor de reacción para sistemas gaseosos depende de la desviación del comportamiento de los componentes con respecto a los gases ideales. Si los reactantes y los productos se comportan como gases ideales, el efecto es nulo. Aun para los sistemas poco ideales, el efecto de la presión suele ser pequeño. Los detalles de los métodos para el cálculo de los efectos de la temperatura y la presión pueden encontrarse en los textos de termodinámica.

En el siguiente ejemplo se ilustra la aplicación de la información de calores de reacción para el cálculo de las velocidades de transferencia de energía en reactores.

Ejemplo l-l. El óxido de etileno se produce por oxidación directa con aire, empleando un lecho de partículas catalíticas (plata sobre un material inerte apropiado). Supóngase que la corriente entra al reactor continuo a 200 °C y que contiene 5 mol % de etileno y 95% de aire. Si la temperatura de salida no excede de 260 °C, es posible convertir el 50% del etileno a óxido, aun cuando el 40% se quema tambitn completamente hasta bióxido de carbono. ¿Qué cantidad de calor debe eliminarse a la reacción por mol de etileno alimentado para que no se exceda esta temperatura límite? La capacidad calorífica molar promedio del etileno puede tomarse como 18 Btu/(mol lb) (°R) entre 25 y 200 °C y como 19

[11] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids." Págs. 223-277, McGraw-Hill Book Co., New York, 1977.

entre 25 y 260 °C. Los valores similares para el óxido de etileno son 20 y 21 Btu/(mol lb) (°R). La presión es esencialmente atmosférica.

SOLUCIÓN. Puesto que los efectos caloríficos a presión constante son iguales a los cambios de entalpía, el proceso real puede reemplazarse por uno que utilice los datos de calores de reacción disponibles en la Tabla l-l a 25 °C. Este proceso se divide en etapas, como sigue:

1. Enfriar los reactantes y el aire de 200 a 25 “C.
2. Efectuar las reacciones a 25 °C.
3. Calentar los productos y el aire de 25 a 260 “C.

La suma de los cambios de entalpía para cada etapa será el calor total absorbido por el sistema reaccionante.

Etapa 1. En base a un mol de etileno, habrá $^{95}/_{5}(1)$ = 19 moles de aire alimentándose al reactor. La capacidad calorífica media del aire de 25°C a 200 °C es 7.0. Por tanto,

$$\Delta H_1 = 1(18)(+77 - 392) + 19(7.0)(+77 - 392) = -5\,700 - 41900$$
$$= -47\,600 \text{ Btu/mol lb}$$

Etapa 2. El único efecto calorífico se debe a las dos reacciones

$$C_2H_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_4O(g)$$
$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O(g)$$

Usando la información de calor de formación de la Tabla l-l, se obtiene para la primera reacción

$$\Delta H_{r_1} = -12190 - 12496 - 0$$
$$= -24\,686 \text{ cal/mol g} \quad \text{o} \quad -44{,}500 \text{ Btu/mol lb}$$

y para la segunda

$$\Delta H_{r_2} = 2(-57\,798) + 2(-94\,052) - 12\,496 - 0$$
$$= -316\,196 \text{ cal/mol g} \quad \text{o} \quad -569000 \text{ Btu/mol lb}$$

Puesto que por cada mol de etileno habrá 0.5 mol que reacciona para formar óxido de etileno y 0.4 mol que se quemará completamente,

$$\Delta H_{T_0} = 0.5(-44\,500) + 0.4(-569\,000)$$
$$= -250\,000 \text{ Btu/mol lb}$$

Etapa 3. Los productos consistirán de las siguientes cantidades:

Etileno = 1 − 0.5 − 0.4 = 0.1 mol
Oxido de etileno = 0.5 mol
Vapor de agua = 2(0.4) = 0.8 mol ($\bar{c}_p$ = 8.25)

Bióxido de carbono = 2(0.4) = 0.8 mol ($\overline{C}_p$ = 9.4)
Nitrógeno = 19(0.79) = 15.0 moles ($\overline{C}_p$ = 7.0)
Oxígeno = 19(0.21) — $\frac{1}{2}$(0.5) — 3(0.4) = 2.6 moles ($\overline{C}_p$ = 7.25)

Los valores que se indican para $\overline{C}_p$ son valores medios entre 25 y 260 °C:

$$\text{AH}, = [0.1(19) + 0.5(21) + 0.8(8.25) + 0.8(9.4) + 15(7.0) + 2.6(7.25)](500 - 77)$$
$$= 150(500 - 77) = 63\ 500 \text{ Btu/mol lb}$$

Entonces el calor neto absorbido será

$$Q = -47\,600 - 250\,000 + 63\,500$$

$$= - 234\ 000 \text{ Btu/mol lb de etileno o } y(4.1868 \times 10^3)$$

$$= 544 \times 10^6 \text{ J/(mol kg)}$$

Por lo que el calor que debe extraerse es 234 000 Btu/mol lb de etileno alimentado al reactor.

Equilibrio químico-Una sola reacción. Cuando una reacción se verifica en el equilibrio, la temperatura y la presión permanecen constantes en el sistema y el cambio de energía libre es cero. Estos límites pueden emplearse para desarrollar la siguiente relación entre el cambio de energía libre ***normal,*** ΔF^o y la constante de equilibrio K.

$$\text{AF''} = -R_g T \ln K \tag{1-4}$$

La variación de energía libre normal ΔF^o es la diferencia entre las energías libres de los productos y los reactantes, cuando cada especie se considera en su estado normal. Estos estados normales se seleccionan de tal manera que la evaluación de la energía libre sea lo más simple posible. Por ejemplo, el estado normal para los gases es generalmente el que corresponde a una fugacidad unitaria a la temperatura de la reacción. Si el gas es ideal, este estado normal equivale a 1 atm de presión.

La constante de equilibrio K se define en términos de las actividades en el equilibrio, a_i, de los reactantes y los productos. Para una reacción general

$$aA + bB = cC + dD \tag{1-5}$$

la constante de equilibrio es

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \tag{1-6}$$

Las actividades se refieren a las condiciones de equilibrio en la mezcla reaccionante y se definen como la relación de la fugacidad en la mezcla en equilibrio a la del estado normal; es decir,

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \tag{1-7}$$

Para reacciones gaseosas con un estado normal de fugacidad unitaria, la expresión de la constante de equilibrio se transforma en

$$K = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \tag{1-8}$$

Cuando, ademas, los gases obedecen la ley de los gases ideales, la fugacidad es igual a la presión, y la **Ec.** (1-8) se reduce a

$$K = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \tag{1-9}$$

En este caso, p (presión parcial) es la presión total p_t multiplicada por la fracción molar del componente en la mezcla; por ejemplo,

$$p_A = p_t y_A \tag{1-10}$$

En muchas situaciones no se justifica suponer que los gases se comportan idealmente, y resulta necesario evaluar las fugacidades. Este es el caso de algunas reacciones como la síntesis del amoníaco, para la cual la presión de operación puede llegar a ser hasta de 1500 atm. La fugacidad en la **Ec.** (1-8) es la del componente en la mezcla en equilibrio. Sin embargo, por lo general solamente se conoce la fugacidad del componente puro. Para relacionar estos dos valores debemos contar con algunos conocimientos relativos a la forma en que la fugacidad depende de la composición. Generalmente no se dispone de este tipo de información, por lo que se hace necesario plantear suposiciones con respecto al comportamiento de la mezcla reaccionante. La suposición mas simple y más común consiste en considerar que la mezcla se comporta como una solución ideal. Entonces, la fugacidad en el **equilibrio**, f, está relacionada a la fugacidad del componente puro, f' , a la misma presión y temperatura, por medio de

$$f_i = f'_i y_i \tag{1-11}$$

Sustituyendo esta expresión en la **Ec.** (1-8) se obtienen las ecuaciones para la constante de equilibrio en términos de las fugacidades de los componentes puros y de la composición de la mezcla en equilibrio,

$$K = \frac{(f'_C)^c (f'_D)^d}{(f'_A)^a (f'_B)^b} K_y \tag{1-12}$$

donde

$$K_y = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \tag{1-13}$$

En las reacciones gaseosas frecuentemente se usa la cantidad K_p, que se define como

$$K_p = \frac{(y_C p_t)^c (y_D p_t)^d}{(y_A p_t)^a (y_B p_t)^b} = K_y p_t^{(c+d)-(a+b)} \tag{1-14}$$

La Ec. (1-9) nos indica que para una mezcla reaccionante de gases ideales, $K = K_p$. También se puede emplear la Ec. (1-14) para sistemas no ideales para calcular K_p a partir de las mediciones de composiciones en equilibrio (K_y). Sin embargo, K_p ya no es igual a K determinada por medio de datos termodinámicos, esto es, en base a la Ec. (1-4).

La Ec. (1-12) permite evaluar la relación de composiciones K_y en términos de la constante de equilibrio. Este es un paso necesario para la evaluación de la conversión de equilibrio a partir de datos de energías libres. Las etapas de este proceso son como sigue:

1. Evaluación de ΔF^o.
2. Determinación de la constante de equilibrio K, usando la Ec. (1-4).
3. Obtención de K_y a partir de la Ec. (1-12).
4. Cálculo de la conversión a partir de K_y.

La primera y la segunda etapas requieren datos termodinámicos. En la Tabla 1-2 se muestra una breve tabulación de los cambios de energías libres normales ΔF^o a 298 K. Existen publicaciones con información más extensa.‘? Ademas, se han desarrollado también procedimientos de estimación para los casos en los que no se dispone de datos.[13]

Generalmente es necesario calcular el efecto de la temperatura sobre ΔF^o para poder obtener una constante de equilibrio en las condiciones de la reacción La ***ecuación de van't Hoff*** expresa esta relación en forma diferencial,

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^o}{R_g T^2} \tag{1-15}$$

donde ΔH^o es el cambio de entalpía en estado normal para la reacción considerada. La Ec. (1-15) tiene implicaciones importantes en el diseño de reactores para reacciones reversibles. Indica que, para una reacción exotérmica, K disminuye cuando se aumenta la temperatura. Esto quiere decir que se deben tomar medidas para eliminar el calor de la reacción y evitar así una limitación termodinámica (disminución de K) para la conversión potencial en los sistemas exotérmicos. La oxidación del bióxido de azufre constituye una ilustración práctica. En las reacciones reversibles endotérmicas es necesario añadir energía para mantener la temperatura, cuando se desea

[12] Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, *Natl. Bur. Stds. Circ. 500* 1952; Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, *Am, Petrol. Inst. Res. Proj.* 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, 1953.

[13] R. C. Reid, J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", Págs. 223-277, McGraw-Hill Book Co., New York, 1977.

Tabla 1-2 Energías libres normales de formación a 298 K, cal/(mol g).

Sustancia	Fórmula	Estado	ΔF^o_{f298}
Parafinas normales			
Metano	CH_4	*g*	-12 140
Etano	C_2H_6	*g*	-7 860
Propano	C_3H_8	*g*	-5 164
n-Butano	C_4H_{10}	*g*	-4 100
n-Pentano	C_5H_{12}	*g*	-2000
n-Hexano	C_6H_{14}	*g*	-70
n-Heptano	C_7H_{16}	*g*	1 920
n-Octano	C_8H_{18}	*g*	3 920
Incremento por átomo de C después de C_8	. . .	*g*	2010
Monoolefinas normales (1-alquenos)			
Etileno	C_2H_4	*g*	16 282
Propileno	C_3H_6	*g*	14990
l-Buteno	C_4H_8	*g*	17 090
1-Penteno	C_5H_{10}	*g*	18 960
l-Hexeno	C_6H_{12}	*g*	20 940
Incremento por atomo de C después de C_6	. . .	*g*	2 010
Otros compuestos orgánicos			
Acetaldehido	C_2H_4O	*g*	-31 960
Acetileno	C_2H_2	*g*	50000
Acido acético	$C_2H_4O_2$	*l*	—93 800
Benceno	C_6H_6	*g*	30989
Benceno	C_6H_6	*l*	29 756
1-3-Butadieno	C_4H_6	*g*	36 010
Ciclohexano	C_6H_{12}	*g*	7590
Ciclohexano	C_6H_{12}	*l*	6 370
Estireno	C_8H_8	*g*	51 100
Etanol	C_2H_6O	*g*	-40 130
Etanol	C_2H_6O	*l*	41 650
Etilbenceno	C_8H_{10}	*g*	31 208
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	*l*	—77 120
Metanol	CH_4O	*g*	-38 810
Metanol	CH_4O	*l*	-39850
Metilciclohexano	C_7H_{14}	*g*	6 520
Metilciclohexano	C_7H_{14}	*l*	4860
Oxido de etileno	C_2H_4O	*g*	-2790
Tolueno	C_7H_8	*g*	29228
Tolueno	C_7H_8	*l*	27 282
Compuestos inorgánicos			
Agua	H_2O	*g*	-54635
Agua	H_2O	*l*	-56690
Amoníaco	NH_3	*g*	-3 976
Amoníaco	NH_3	a_q	-6 370
Azufre:			
Acido sulfúrico	H_2SO_4	a_q	-177 340
Bióxido	SO_2	*g*	-71790
Trióxido	SO_3	*g*	-88 520

Tabla 1-2 (Cont.)

Sustancia	Fórmula	Estado	ΔF^o_{f298}
Calcio:			
Carbonato	$CaCO_3$	*s*	-269 780
Carburo	CaC_2	*s*	-16 200
Cloruro	$CaCl_2$	*s*	-179 300
Cloruro	$CaCl_2$	*aq*	-194 880
Hidróxido	$Ca(OH)_2$	*s*	-214 330
Hidróxido	$Ca(OH)_2$	*aq*	-207 370
Oxido	Ca0	*s*	-144 400
Carbdqo:			
Bióxido	CO_2	*g*	-94 058
Monóxido	CO	*g*	-32 781
Hidrógeno:			
Cloruro	HCl	*g*	-22 892
Sulfuro	H_2S	*g*	-7 892
Hierro:			
Oxido	Fe_3O_4	*s*	-242 400
Oxido	Fe_2O_3	*s*	-177 loo
Sulfuro	FeS_2	*s*	-39 840
Nitrógeno:			
Acido nítrico	HNO,	*aq*	-26 410
Acido nítrico	HNO,	*l*	-19 loo
Oxidos	NO	*g*	20 690
	NO_2	*g*	12 265
	N_2O	*g*	24 933
	N_2O_4	*g*	23 395
Sodio:			
Carbonato	Na_2CO_3	*s*	-250 400
Cloruro	NaCl	*s*	-91 785
Cloruro	NaCl	*aq*	-93 939
Hidróxido	NaOH	*s*	-90 600
Hidróxido	NaOH	*aq*	-100 184

NOTAS: La energía libre de **formación** ΔF^o_{f298} es el cambio de energía libre cuando el compuesto considerado se forma a partir de sus elementos, con cada sustancia en su estado normal a 298 K (25 "C). Los estados normales son:

1. Gases **(*g*),** el gas puro a fugacidad unitaria a 25 "C.
2. Líquidos **(*l*)** y sólidos (s). la sustancia pura a la presión **atmosférica** y 25 **°C.**
3. Solutos en **solución** acuosa **(*aq*),** la solución hipotética l-mola) del soluto en agua a la presión atmosférica y 25 **°C.**

Las unidades de ΔF^o son **calorías** por **mol** gramo de la sustancia considerada.

REFERENCIAS: La mayor parte de estos valores fueron seleccionados de las publicaciones de F. D. **Rossini** y **cols.,** Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Am, ***Petrol. Inst.*** *Res.* ***Proj.*** 44, **Carnegie Institute** of **Technology,** Pittsburgh. 1953; **así** como suplementos en hojas sueltas (con permiso del editor); F. D. **Rossini** y **cols.,** en D. D. Wagman (Editores), Selected Values of Chemical **Thermodynamic Properties,** *Natl.* ***Bur. Stds. Circ.*** 500.1952, y suplementos en hojas sueltas; G. N. Lewis y M. **Randall, "Thermodynamics,"** 2a. Ed., revisada por K. S. Pitzer y Leo Brewer **McGraw-Hill** Book **Company,** New York, **1961.**

evitar una disminución de K. La deshidrogenación de hidrocarburos, **tales** como butanos y **butenos,** es un ejemplo de este tipo de situación, en la cual la adición de energía es un factor importante. Si ΔF^o es aproximadamente independiente de la temperatura, la forma integrada de la **Ec.** (1-15) es

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R_g}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{1-16}$$

Si ΔH^o no es constante, pero puede expresarse mediante la **Ec.** (l-l), la forma **integrada** es

$$\text{In } K_T = -\frac{\Delta H_0}{R_g T} + \frac{\Delta a}{R_g} \ln T + \frac{\Delta b}{2R_g} T + \frac{\Delta C}{6R_g} T^2 + C \tag{1-17}$$

donde ΔH_0, C y Δa, Ab y Δc son constantes y Δa, Ab y Δc se originan de la expresión

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \tag{1-18}$$

K puede determinarse con las Ecs. (1-17) y (1-18) para una reacción gaseosa a cualquier temperatura, siempre y cuando puedan evaluarse las constantes C y AH,. Los datos experimentales para K a dos temperaturas son suficientes para esta evaluación. Por otra parte, AH,, puede calcularse a partir del valor conocido del calor de reacción a una temperatura, por medio de la **Ec.** (l-l). En este caso, solamente se necesita un valor experimental de la constante de equilibrio para determinar la constante C. Claro está, ambos métodos requieren contar con datos de capacidades caloríficas para los reactantes y los productos, para poder evaluar los coeficientes Δa, Ab, y Δc.

La **Ec.** (1-4) proporciona un tercer método para calcular K. **El** valor de ΔF^o a la temperatura deseada se obtiene de la ecuación

$$\text{AF''} = \text{AH''} - T\ \text{AS''} \tag{1-19}$$

Para usar la **Ec.** (1-19) es necesario evaluar las entropías absolutas a la temperatura de reacción, usando datos de capacidad calorífica y la tercera ley de la **termodinámica**. Estas entropías pueden obtenerse de las mismas referencias de la Tabla 1-2. Este método no requiere contar con valores experimentales de *K*.

En los siguientes ejemplos se ilustra la aplicación de estos conceptos para la evaluación de la conversión de equilibrio a partir de datos de energías libres.

Ejemplo 1-2. Se han reportado los siguientes datos de equilibrio para la hidratación del etileno a etanol en fase vapor:[14] a 145 **°C,** K = 6.8 x 10^{-2} y a 320 **°C,** K = 1.9 x 10^{-3}. A partir de esta información, desarrolle las expresiones generales para la constante de equilibrio en función de la temperatura.

[14] H. M. Stanley y **cols.,** ***J. Soc. Chem. Ind.,*** 53, 205 (1934); R. H. Bliss y B. F. Dodge, ***Ind.*** *Eng.* Chem., 29, 19 (1937).

SOLUCIÓN. Los dos valores de K permiten calcular las constantes ΔH_0 y C en la Ec. (1-17). Pero primero es necesario obtener los valores de Δa, Ab y Δc por medio de los datos de capacidades caloríficas. Para la reacción

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

estos valores son

$$A = C_2H_5OH - C_2H_4 - H_2O$$

$$\Delta a = 6.990 - 2.830 - 7.256 = -3.096$$

$$Ab = 0.039741 - 0.028601 - 0.002298 = 0.008842$$
$$\Delta c = (-11.926 + 8.726 - 0.283) \times 10^{-6} = -3.483 \times 10^{-6}$$

Sustituyendo en la Ec. (1-7), se obtiene, a 145 °C.

$$R_g \ln (6.8 \times 10^{-2}) = -\frac{\Delta H_0}{418} - 3.096 \ln 418 + \frac{0.00884}{2}(418) - \frac{3.483 \times 10^{-6}}{6}(418)^2 + CR,$$

o

$$\frac{\Delta H_0}{418} - CR, = -R_g \ln (6.8 \times 10^{-2}) - 3.096 \ln 418 + 0.00442(418) - (0.580 \times 10^{-6})(418)^2 = -11.59 \qquad (A)$$

y a 320 °C

$$\frac{\Delta H_0}{593} - CR, = -R_g \ln(1.9 \times 10^{-3}) - 3.096 \ln 593 + 0.00442(593) \quad (0.580 \times 10^{-6})(593)^2 = -4.91 \qquad (B)$$

Las Ecs. (A) y (B) pueden resolverse simultáneamente para ΔH_0 y C. Los resultados son

$$AH, = -9460 \text{ cal}$$

$$C = -5.56$$

Entonces, la expresión general para K en función de la temperatura es

$$\ln K = \frac{9{,}460}{R_g T} - \frac{3.096}{R_g} \ln T + \frac{0.00442}{R_g} T - \frac{0.580 \times 10^{-6}}{R_g} T^2 - 5\ 56$$

$$\ln K = \frac{4{,}760}{T} - 1.558 \ln T + 0.00222T - 0.29 \times 10^{-6} T^2 - 5.56$$

Ejemplo 1-3. Estime la conversión máxima de etileno a alcohol por hidratación en fase vapor a 250 °C y 500 **psia.** Use los datos de equilibrio del Ej. 1-2 y suponga una relación inicial vapor-etileno de 5.

SOLUCIÓN. La constante de equilibrio a 250 °C puede evaluarse de la ecuación para K desarrollada en el Ej. 1-2:

$$\ln K = \frac{-4{,}760}{523} + 1.558 \ln 523 + 0.00222(523) - 0.29 \times 10^{-6}(523^2) - 5.56$$

$$= -5.13$$

$$K = 5.9 \times 10^{-3}$$

Es necesario suponer que la mezcla gaseosa es una solución ideal. Así, la Ec. (1-12) resulta ya aplicable y

$$5.9 \times 10^{-3} = K_y \frac{f'_A}{f'_E f'_W} \qquad \text{(A)}$$

Las fugacidades de los componentes puros pueden determinarse en base a correlaciones **generalizadas**[15] y se evalúan a la temperatura y la presión de la macla de equilibrio:

$$\frac{f'_A}{Pt} = 0.84 \qquad \text{para el etanol}$$

$$\frac{f'_E}{Pt} = 0.98 \qquad \text{para el etileno}$$

$$\frac{f'_W}{Pt} = 0.91 \qquad \text{para el agua}$$

Sustituyendo estos datos en la Ec. (A) se obtiene

$$K_y = \frac{y_A}{y_E y_W} = 5.9 \times 10^{-3} \frac{0.98(0.91)}{0.84} \frac{500}{14.7} = 0.21 \qquad \text{(B)}$$

Si la relación inicial vapor-etileno es 5 y se selecciona una base de 1 mol de etileno, un balance de materiales proporciona los siguientes resultados para las condiciones de equilibrio:

Etanol = z
Etileno = 1 − z
Agua = 5 − z
Moles totales = 6 − z

[15] **Por ejemplo, de J. M. Smith y H. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 1975, McGraw-Hill Book Company, New York, 3a. Ed. Figs. 7-5 y 7-6.**

Entonces

$$y_A = \frac{z}{6 - z}$$

$$y_E = \frac{1 - z}{6 - z}$$

$$y_W = \frac{5 - z}{6 - z}$$

Sustituyendo en la Ec. (B) se obtiene

$$0.21 = \frac{z(6 - z)}{(1 - z)(5 - z)}$$

$$z^2 - 6.02 + 0.868 = 0$$

$$z = 3.0 \pm 2.85 = 5.85 \quad 0\ 0.15$$

La primera solución es superior a la unidad, por lo que es imposible. Por consiguiente, $z = 0.15$, lo que indica que se puede convertir el 15% del etileno en etanol, siempre y cuando se logren las condiciones de equilibrio.

En esta reacción, un aumento de la temperatura disminuye tanto K como la conversión. La elevación de la presión aumenta la conversión. Desde el punto de vista del equilibrio, la presión de operación debe ser tan alta como resulte posible (limitada por la condensación) y la temperatura debe mantenerse lo más baja posible. Para obtener una velocidad apreciable se requiere un catalizador, pero todos los catalizadores de los que se dispone en la actualidad necesitan una temperatura de cuando menos 150 °C para una velocidad razonablemente rápida. Aun a esta temperatura, los catalizadores que se han desarrollado no producen más que una fracción de la conversión de equilibrio. En este caso, tanto el equilibrio como la velocidad de reacción limitan la viabilidad comercial del proceso de la reacción.

Equilibrio químico-reacciones múltiples. En muchos reactores químicos ocurren reacciones indeseables simultáneamente con la principal. En estos casos, la producción del material deseado con respecto a los productos secundarios (esto es, la selectividad, véase el Cap. 2) constituye un factor crítico. En tales casos, la composición de equilibrio es importante, pues representa la composición final que puede obtenerse independientemente de las velocidades de las reacciones. Es posible combinar las Ecs. (1-12) y (1-13) para cada reacción y así obtener una relación entre las fracciones mol de cada especie química involucrada en la reacción. Entonces, el principio de la conservación de la masa (la estequiometría) permite expresar esta relación en términos de una incógnita, el grado de verificación de la reacción. La resolución simultánea de las ecuaciones en serie resultantes, una para cada reacción independiente, proporciona el grado de verificación de cada reacción y la composición de equilibrio deseada. No obstante, esta resolución puede ser difícil cuando las ecuaciones no son lineales. En tales casos es más conveniente usar otro método basado en el requerimiento termodinámico de que la energía libre total del sistema debe tener un valor

mínimo en la composición de equilibrio. El procedimiento consiste en formular una expresión para la energía libre total, para reducir esta cantidad al mínimo con respecto a los cambios de composición a temperatura y presión constantes. Esta reducción al mínimo debe efectuarse de tal manera que se conserve la masa de cada elemento (es decir, el número de átomos de cada elemento). El enfoque usual es una aplicación del método de Lagrange de multiplicadores indeterminados que se describe en los siguientes **párrafos.**[16]

El primer paso consiste en formular las expresiones de la conservación de la masa. Supongamos que el subíndice k identifica un elemento específico. Entonces, se define A_k como el número total de pesos atómicos del kavo elemento en el sistema. Este valor se conoce en base a la composición inicial o de alimentación. Además, se establece que a_{ik} es el número de átomo del kavo elemento en cada molécula de la especie química i. La conservación de la masa de cada elemento k requiere que se satisfaga la siguiente ecuación:

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k$$

o

$$\sum_i (n_i a_{ik}) - A_k = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, w) \qquad (1\text{-}20)$$

donde n_i es el número de moles de la especie i en la mezcla en equilibrio.

Después la ecuación anterior para cada elemento k se multiplica por una constante indeterminada λ_k (el multiplicador de Lagrange) obteniéndose

$$\lambda_k \left[\sum_i (n_i a_{ik}) \quad A_k\right] = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, w)$$

Entonces, estas ecuaciones w, una para cada elemento, se suman. Puesto que su suma debe ser igual a cero, podemos escribir que

$$\sum_k \lambda_k \left[\sum_i n_i a_{ik} - A_k\right] = 0 \qquad (1\text{-}21)$$

La suma de la energía libre total F_t a la Ec. (1-21) debe producir una nueva cantidad M, y esta M sigue siendo igual a F_t, pues el lado derecho de la Ec. (1-21) es cero. Por consiguiente, la reducción de M al mínimo también produce un valor mínimo para F_t. La reducción al mínimo se logra diferenciando M con respecto a las moles de cada especie química i y estableciendo que esta derivada es igual a cero. De esta forma,

$$M = F_t + \sum_k \lambda_k \left[\sum_i (n_i a_{ik}) - A_k\right]$$

[16] El resumen que se expone se basa en un tratamiento **más** detallado explicado por J. M. Smith y H. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 3a. Ed. Pág. 419, 1975.

Y

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial F_t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (1\text{-}22)$$

El subíndice n_j significa que la diferenciación se lleva a cabo a valores constantes del número de moles de todos los componentes excepto n_i. El primer término del lado derecho de la Ec. (1-22) es el potencial químico μ_i. Este potencial está relacionado con la fugacidad, para las reacciones en fase gaseosa (donde el estado normal es el gas ideal a 1 atm de presión), en la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial F_t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i = RT \ln f_i + F_i^\circ \qquad (1\text{-}23)$$

En este caso, F_i^o es la energía libre de estado normal de la especie pura *i*. *Se* selecciona un valor de F_i^o que sea cero para los elementos. De esta manera, en el caso de los compuestos, F_i^o es igual a la energía libre normal de la formación de la especie *i*, esto es, igual a ΔF_{fi}^o. Usando esta igualdad de F_i^o en la Ec. (1-23) y sustituyendo la expresión resultante de $(\partial F_t/\partial n_i)_{T,P,n_j}$ en la Ec. (1-22) se obtiene

$$\Delta F_{f_i}^\circ + RT \ln f_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots . N) \qquad (1\text{-}24)$$

La fugacidad f_i de cada especie química en condiciones de equilibrio en la mezcla, esta relacionada con la composición de la mezcla. De esta forma, existen N ecuaciones de equilibrio de la forma de la Ec. (1-24), una para cada especie química. Además, existen w ecuaciones de conservación de la forma de la Ec. (1-20), una para cada elemento. Estas N + w ecuaciones pueden resolverse para obtener las N + w incógnitas, que son los valores de n_i, de los cuales hay N, y los valores de λ_k, de los cuales hay w. Los resultados de n_i determinan la composición de equilibrio, pues la fracción mol es . $y_i = n_i \Big/ \left(\sum_i n_i\right)$

Si la mezcla reaccionante es un gas ideal, f_i está relacionada con n_i en forma simple por medio de la expresión

$$f_i = Pt\, y_i = Pr\, n_i \Big/ \left(\sum_i n_i\right)$$

Entonces, la Ec. (1-24) puede expresarse directamente en términos de la composición de equilibrio; esto es

$$\Delta F_{f_i}^\circ + RT \ln \left(p_t \frac{n_i}{\sum_i n_i}\right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots . N) \qquad (1\text{-}25)$$

Las ecuaciones son lineales y los cálculos para n_i pueden efectuarse con facilidad con una computadora. El Ej. 1-4 ilustra este método.

Ejemplo 1-4. Se planea producir hidrógeno y monóxido de carbono por medio de la reacción de metano y vapor de agua:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$$

Sin embargo, también se obtiene bióxido de carbono, materia1 indeseable, cuando se usa esta reacción de gas de agua.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

La alimentación consiste en dos moles de CH, y 3 moles de H_2O. Calcule la fracción de metano que se convierte en CO y CO_2, suponiendo que se puede lograr el equilibrio en un reactor que opera a 1000 K y 1 atm. Los valores de ΔF_f^o en estas condiciones son

$$(\Delta F_f^o)_{CH_4} = 4610 \text{ cal/(mol g)}$$
$$(\Delta F_f^o)_{H_2O} = -46\,030 \text{ cal/(mol g)}$$
$$(\Delta F_f^o)_{CO} = -47'940 \text{ cal/(mol g)}$$
$$(\Delta F_f^o)_{CO_2} = -94\,610 \text{ cal/(mol g)}$$

SOLUCIÓN. Los valores de A_k que se requieren se determinan a partir de los números iniciales de moles, y los valores de a_{ik} provienen directamente de las fórmulas químicas de las especies. En la siguiente tabla se muestran estos valores.

	Elemento k		
	Carbono	Oxígeno	Hidrógeno
	A_k = No. de pesos atómicos de k en el sistema		
	$A_C = 2$	$A_O = 3$	$A_H = 14$
Especies i	a_{ik} = No. de átomos de k por molécula de i		
CH_4	$a_{CH_4,C} = 1$	$a_{CH_4,O} = 0$	$a_{CH_4,H} = 4$
H_2O	$a_{H_2O,C} = 0$	$a_{H_2O,O}$ -1	$a_{H_2O,H}$ -2
CO	$a_{CO,C} = 1$	$a_{CO,O} = 1$	$a_{CO,H} = 0$
CO_2	$a_{CO_2,C} = 1$	$a_{CO_2,O} = 2$	$a_{CO_2,H} = 0$
H_2	$a_{H_2,C}$ -0	$a_{H_2,O}$ -0	$a_{H_2,H}$ -2

A 1 (atm) y 1000 (K), la suposición de gas idea1 es razonable, y la fugacidad, $f_i = p_t y_i$. Puesto que p_t = 1 (atm), la Ec. (1-25) se puede escribir como:

$$\frac{\Delta F_{fi}^\circ}{RT} + \ln \frac{n_i}{\sum n_i} + \sum_k \frac{\lambda_k}{RT} a_{ik} = 0$$

Entonces, las cinco ecuaciones para las cinco especies son

CH,: $$\frac{4\,610}{RT} + \ln\frac{n_{CH_4}}{\sum n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{4\lambda_H}{RT} = 0$$

H_2O: $$\frac{-46\,030}{RT} + \ln\frac{n_{H_2O}}{\sum n_i} + \frac{2\lambda_H}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0$$

CO: $$\frac{-47940}{RT} + \ln\frac{n_{CO}}{\sum n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0$$

CO_2 $$\frac{-94\,610}{RT} + \ln\frac{n_{CO_2}}{\sum n_i} + \frac{\lambda_O}{RT} + \frac{2\lambda_O}{RT} = 0$$

H,: $$\ln\frac{n_{H_2}}{\sum n_i} + \frac{2\lambda_H}{RT} = 0$$

Las tres ecuaciones de conservación Ec. (1-20) son:

Para el carbono: $n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 2$

Para el hidrógeno: $4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} = 14$

Para el oxígeno: $n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = 3$

La resolución simultánea computarizada de estas ocho ecuaciones, con R = 1.987 cal/(mol g)(K) produce los siguientes valores

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= 0.1722 \\ n_{H_2O} &= 0.8611 \\ n_{H_2} &= 5.7934 \\ n_{CO} &= 1.5172 \\ n_{CO_2} &= \underline{0.3107} \\ \sum n_i = n &= 8.6546 \text{ moles} \end{aligned}$$

Los valores de λ_k (que no son pertinentes) son: λ_C = 1 584, λ_O = 49 870 y λ_H = 3 994.

En base a estos resultados, la fracción total de metano que ha reaccionado es (2 — 0.1722)/2, o 0.914. La fracción de CH, que reacciona a CO es 1.5172/2 = 0.759 y la fracción qhe se transforma en CO_2 es 0.3107/2, o 0.155. Por tanto, del metano que reacciona, 0.155/0.914 = 0.17 o 17% se transforma en CO_2 indeseable y 83% en CO.

1-5 Clasificación de los reactores

Los reactores químicos pueden tener una gran variedad de tamaños, formas y condiciones de operación. Uno de los más comunes es el pequeño matraz o vaso que se usa en el laboratorio químico para las reacciones en fase líquida. El otro extremo en cuanto al tamaño lo constituyen los grandes recipientes cilíndricos empleados en la industria del petróleo, por ejemplo, en el cracking de hidrocarburos. De tamaño aun más grande son las “retortas” que se usan para la producción in situ del querógeno

del petróleo de esquisto. En este caso, la reacción entre el residuo carbonoso de la roca y el oxígeno proporciona el calor necesario para licuar y descomponer el querógen0 en petróleo.

En el vaso de laboratorio se agrega una carga de reactantes que se lleva hasta la temperatura de reacción, se mantiene en estas condiciones por un determinado lapso de tiempo, y después se extrae el producto de la reacción. Este *reactorpor lotes o intermitente* se caracteriza por la variación en el grado de reacción y en las propiedades de la mezcla reaccionante con el transcurso del *tiempo.* El reactor para el cracking de hidrocarburos opera en forma continua con un flujo estable tanto de entrada de reactantes como de salida de productos. Esta clase de reactores corresponde al *tipo de flujo continuo,* en el cual el grado de reacción puede variar con respecto a la posición en el reactor, pero no en función del tiempo. Por tanto, una de las clasificaciones de los reactores se basa en el método de operación.

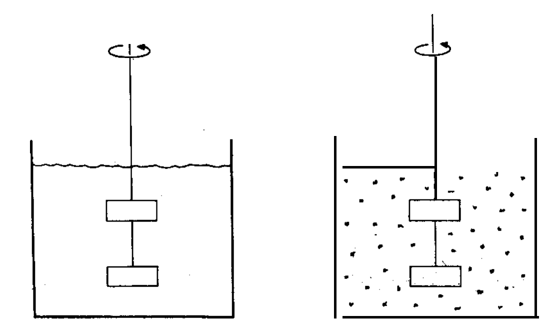
Otra de las clasificaciones se refiere a la forma. Si el recipiente de laboratorio está equipado con un agitador eficiente, la composición y la temperatura de la masa reaccionante tenderán a ser iguales en todas las zonas del reactor. Un recipiente en el cual existe uniformidad de propiedades recibe el nombre de *reactor de tanque‘con agitación* (o con buen mezclado) o RTA. Si no existe mezclado en la dirección del flujo en el recipiente cilíndrico para el procesamiento de hidrocarburos, esto constituye otro tipo ideal: el *reactor ideal de flujo tubular o flujo tapón.* En este caso, la masa reaccionante consiste de elementos de flujo que son independientes entre sí, teniendo cada uno diferente composición, temperatura, etc. Esta clasificación tiene una importancia básica en el diseño, pues para cada tipo de reactor ideal se pueden aplicar formas simplificadas de las ecuaciones de conservación de la masa y la energía. En los reactores reales pueden presentarse todas las condiciones de mezclado entre los extremos de tanque con agitación y flujo tapón. Deberá tomarse en cuenta también que las condiciones de operación y los accesorios del reactor, así como su forma, pueden afectar a las condiciones de mezclado. De esta manera, el diseño del agitador y su velocidad (rpm), pueden afectar las condiciones de buen mezclado de un recipiente de tipo tanque. De manera similar, la velocidad de flujo y el método de inyección de la alimentación pueden tener influencia sobre el flujo tapón de un reactor de flujo tubular. Aunque es difícil lograr condiciones de buen mezclado en un reactor tubular, una línea de alimentación de tipo tobera y una alta velocidad de flujo pueden causar algo de mezclado en la dirección axial.

Las dos clasificaciones, por lote o continuo, y de tanque o tubo, no están necesariamente interrelacionadas. De esta forma, el reactor de vaso de laboratorio se describe como un sistema intermitente, pero puede transformarse en un aparato de flujo continuo. Esto se logra adaptando tubos para la adición continua de los reactantes y la extracción continua de los productos. Además, un reactor tubular también puede operarse por lotes. Esto no se lleva a cabo introduciendo un agitador, pues es difícil lograr una concentración uniforme en un tubo largo por medio de una agitación. Sin embargo, es posible obtener los mismos resultados recirculando la mezcla reaccionante a altas velocidades a través del tubo, por medio de un circuito Ferrado. A este sistema se le llama reactor *intermitente con recirculación.*

Una tercera clasificación se refiere al número de fases en el sistema reaccionante. Esta clasificación tiene importancia porque afecta al número y a la importancia

de las etapas de transferencia de masa y energía que tienen que incluirse en el problema de **diseño.** Considérese como ilustración el caso de las dos formas de reactor de tanque con agitación operado por lotes. En la Fig. **1-3*a*,** la mezcla reaccionante de reactantes líquidos *A* y *B* y el producto C es homogénea. Con un agitador eficiente, la composición será casi uniforme en todo el tanque, y no existirán resistencias a la transferencia de masa debidas a gradientes de concentración. En la Fig. **1-3*b*** se ha agregado un catalizador consistente en partículas pequeñas de un sólido, con el objeto de aumentar la velocidad de reacción. Aun cuando la agitación sea eficiente, exis-tir& una resistencia a la transferencia de masa entre volumen total de fluido y la superficie de las partículas catalíticas. Esto se debe a que las partículas, siendo pequeñas, tienden a moverse con el líquido. Existirá una capa de líquido casi inmóvil (cqn respecto a la partícula) rodeando a cada partícula. Los reactantes *A* y *B* deben ser transferidos por difusión a través de esta capa para llegar a la superficie catalítica. Esta resistencia a la difusión resultar8 en una diferencia de concentración, tanto para *A* como para ***B*,** entre la totalidad del fluido y la superficie catalítica. Por consiguiente, debe usarse el concepto de velocidad global ya descrito para explicar el acoplamiento de las cinéticas intrínsecas (en la superficie catalítica) y la transferencia de masa. Es importante recordar que la necesidad de considerar tanto la transferencia de masa como las cinéticas intrínsecas se debe a la naturaleza heterogénea del sistema. La naturaleza catalítica de la reacción no es responsable por el efecto de difusión. Esta misma interacción de cinéticas intrínsecas y difusión puede presentarse en las regiones heterogéneas ***no catalíticas*** **tales** como la fundición de minerales metálicos (por ejemplo, $ZnS(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s) + SO_2(g)$.

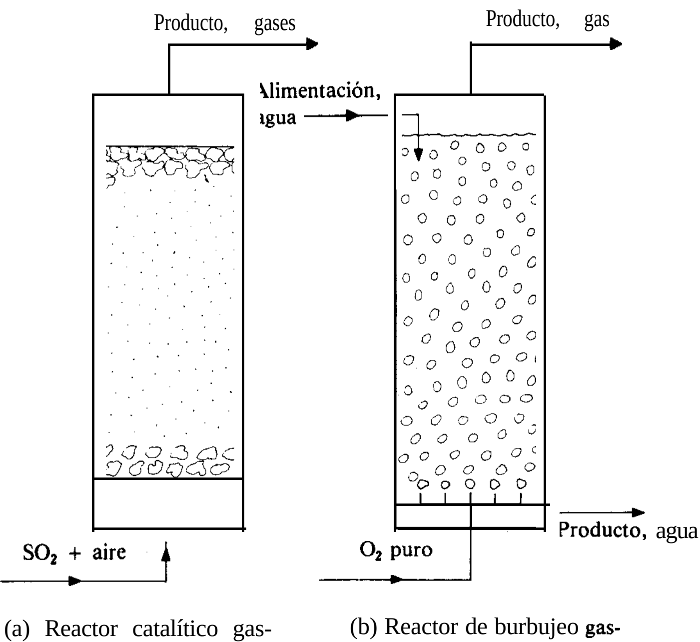
La forma de reactor catalítico gas-sólido de tipo de flujo tubular que se muestra en la Fig. ***l-4a*** es un sistema heterogéneo muy común. En este caso, el fluido **reac**cionante fluye a través de un lecho de partículas catalíticas relativamente grandes (del orden de un centímetro) que se mantienen en posición estacionaria -de lo que surge el nombre de reactor de ***lecho fijo-.*** Un ejemplo de este caso es la oxidación del bióxido de azufre con partículas de V_2O_5 que se mencionó al principio de este capítulo. Nuevamente, y debido a la naturaleza heterogénea del sistema, puede **exis**tir una diferencia de concentración entre el volumen total del gas y el catalizador debido a la resistencia a la difusión en la superficie de la partícula o cerca de la misma.



(*a*) Reactor de tanque con agitación con un sistema homogéneo

(b) Reactor de tanque con agitación con un sistema de dos fases (suspensión)

Fig. 1-3 Reactores de tanque con agitación para sistemas homogéneos y heterogéneos.



(a) Reactor catalítico gas-sólido (lecho fijo) para la oxidación de SO,

(b) Reactor de burbujeo gas-líquido para la oxidación de los contaminantes del agua

Fig. 1-4 Reactores de flujo tubular de dos fases.

Estas dos ilustraciones implican fases catalíticas sólidas. Pueden existir efectos similares en las reacciones entre dos fases fluidas. Por ejemplo, los reactores para dos fases líquidas son bastante comunes. La Fig. 1-5 muestra un reactor de **alcohilación** en el que una òlefina como el butileno reacciona con isobutano para formar isómeros C_8 **(alcohilatos).** Las dos corrientes líquidas de hidrocarburos entran por el fondo del recipiente de flujo tubular donde se dispersan como burbujas en una corriente líquida continua y concurrente de HF que actúa como catalizador. La separación de las fases se presenta en la parte superior del reactor, donde se extrae el producto de **alcohilato,** más ligero, y que se separa de la corriente **más** pesada de HF que se recircula al fondo del reactor. Puesto que la olefina y el isobutano deben entrar en contacto con el ácido para reaccionar, existe una transferencia de masa interfacial así como cinéticas intrínsecas de la reacción en la fase ácida.

Las reacciones entre un gas y un líquido pueden verificarse en recipientes de tanque o de flujo tubular. Por ejemplo, la hexametilentetramina se prepara burbujeando amoniaco gaseoso a través de una solución acuosa de formaldehído en un tanque con agitación como el que se muestra la Fig. l-3a. También se pueden usar reactores de tipo de burbujeo. En este sistema, la fase gaseosa se dispersa en forma de burbujas en el fondo de un recipiente tubular. Las burbujas se elevan a través de la fase líquida continua que fluye hacia abajo, tal como lo muestra en la Fig. **1-4*b*.** Uno de los ejemplos de este procedimiento es la eliminación de los contaminantes orgánicos del agua por medio de una oxidación no catalítica con O_2.

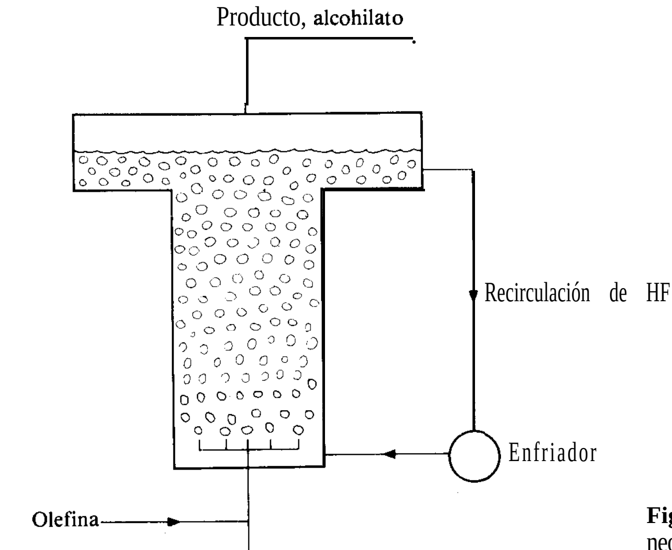
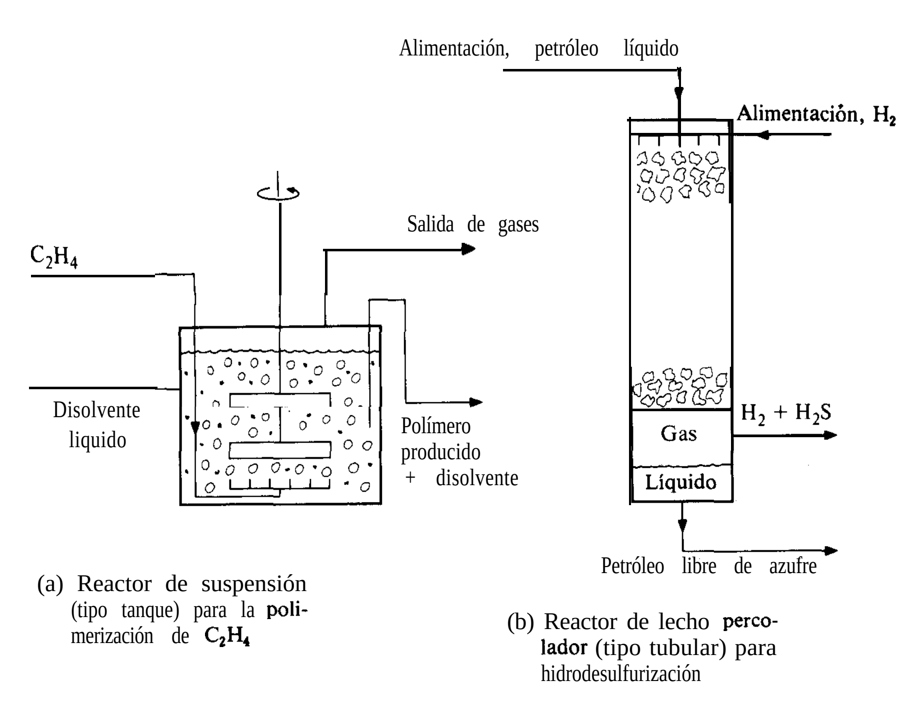


Fig. 1-5 Reactor heterogéneo líquido-líquido de flujo tubular (para la alcohilación de olefinas e isobutano).

Otro tipo de reactor heterogéneo es la modificación para tres fases en la que los reactantes gaseoso y líquido entran en contacto con partículas de catalizador sólido. El efecto de los procesos físicos sobre la operación del reactor resulta más complejo que en el caso de los sistemas de dos fases, pues la velocidad intrínseca debe acoplarse con los efectos interfaciales de transporte tanto gas-líquido como líquido-sólido. Los sistemas más comunes son las formas de ***suspensión o lechada y*** de ***lecho percolador,*** que se muestran en la Fig. 1-6. El reactor de suspensión de tres fases es similar al de tipo ***tanque*** de dos fases de la Fig. **1-3*b*,** excepto que se incorporan dispositivos para la dispersión del gas reactante en forma de burbujas por el fondo del reactor. El reactor puede operar con régimen continuo como sistema de flujo estable con respecto a las fases gaseosa y líquida, tal como lo ilustra la Fig. ***l-6a.*** Un ejemplo es la polimerización de etileno en una suspensión de partículas de catalizador sólido en un disolvente como el ciclohexano. Por otra parte, se puede agregar una carga fija de líquido al contenido inicial del tanque con agitación para añadir el gas en forma continua; es decir, el reactor es intermitente con respecto a la fase líquida. Por ejemplo, algunas reacciones de hidrogenación, tal como la hidrogenación de aceites en una suspensión de partículas catalíticas de níquel, se llevan a cabo de esta manera.

En el diseño de lecho percolador, el gas y el líquido fluyen concurrentemente hacia abajo sobre un lecho fijo de partículas catalíticas contenidas en un reactor tubu***lar.*** Este modelo de tres fases se usa mucho para la hidrodesulfurización de fracciones líquidas del petróleo, tal como lo ilustra la Fig. **1-6*b*.**

Existen muchas modificaciones de las clasificaciones que se han descrito. Por ejemplo, las modificaciones de reactor de tanque con forma tubular son bastante comunes tanto a escala comercial como en el laboratorio. Alguna de estas modificaciones son las que se ilustran en la Fig. 1-7. Tal como ya se señaló, se puede lograr



(a) Reactor de suspensión (tipo tanque) para la polimerización de C_2H_4

(b) Reactor de lecho percolador (tipo tubular) para hidrodesulfurización

Fig. 1-6 Reactores de tres fases.

una gran aproximación a una buena condición de mezclado, usando un reactor tubular con recirculación tal como el que se muestra en la Fig. 1-7*a*. La operación puede ser continua como lo ilustra la figura o, por lotes, cerrando las líneas de alimentación y de producto. El tipo de lecho catalítico fijo puede ser una modificación de la forma tubular de la Fig. 1-4*a* al lograr un flujo radial a través del lecho catalítico, tal como lo muestra la Fig. 1-7*c*. En comparación con la forma tubular, este sistema proporciona una menor caída de presión para el mismo volumen catalítico.

En las reacciones catalíticas heterogéneas, el catalizador suele perder su actividad con el tiempo de operación. Si esta disminución es rápida y severa, es aconsejable regenerar el catalizador en forma continua sin suspender la operación. El sistema de lecho fluidificado de la Fig. 1-8 proporciona un método efectivo para lograr este objetivo. Los reactantes entran y salen del reactor, que contiene un lecho fluidificado de partículas catalíticas pequeñas (entre 100 y 200 mallas). Parte del catalizador se extrae de manera continua enviándolo hacia otro recipiente tubular que constituye la unidad regeneradora. En este equipo, las partículas catalíticas se regeneran y se regresan al reactor. El cracking catalítico de las fracciones de petróleo se lleva a cabo de esta manera. El catalizador pierde actividad debido a la deposición de carbón proveniente del cracking completo. El carbón se quema con aire en el regenerador para separarlo del catalizador. La actividad de este catalizador regenerado es tan alta, que gran parte del cracking puede verificarse en la línea de retorno del catalizador regenerado al reactor. A este proceso se le llama ***cracking en la línea de transferencia.***

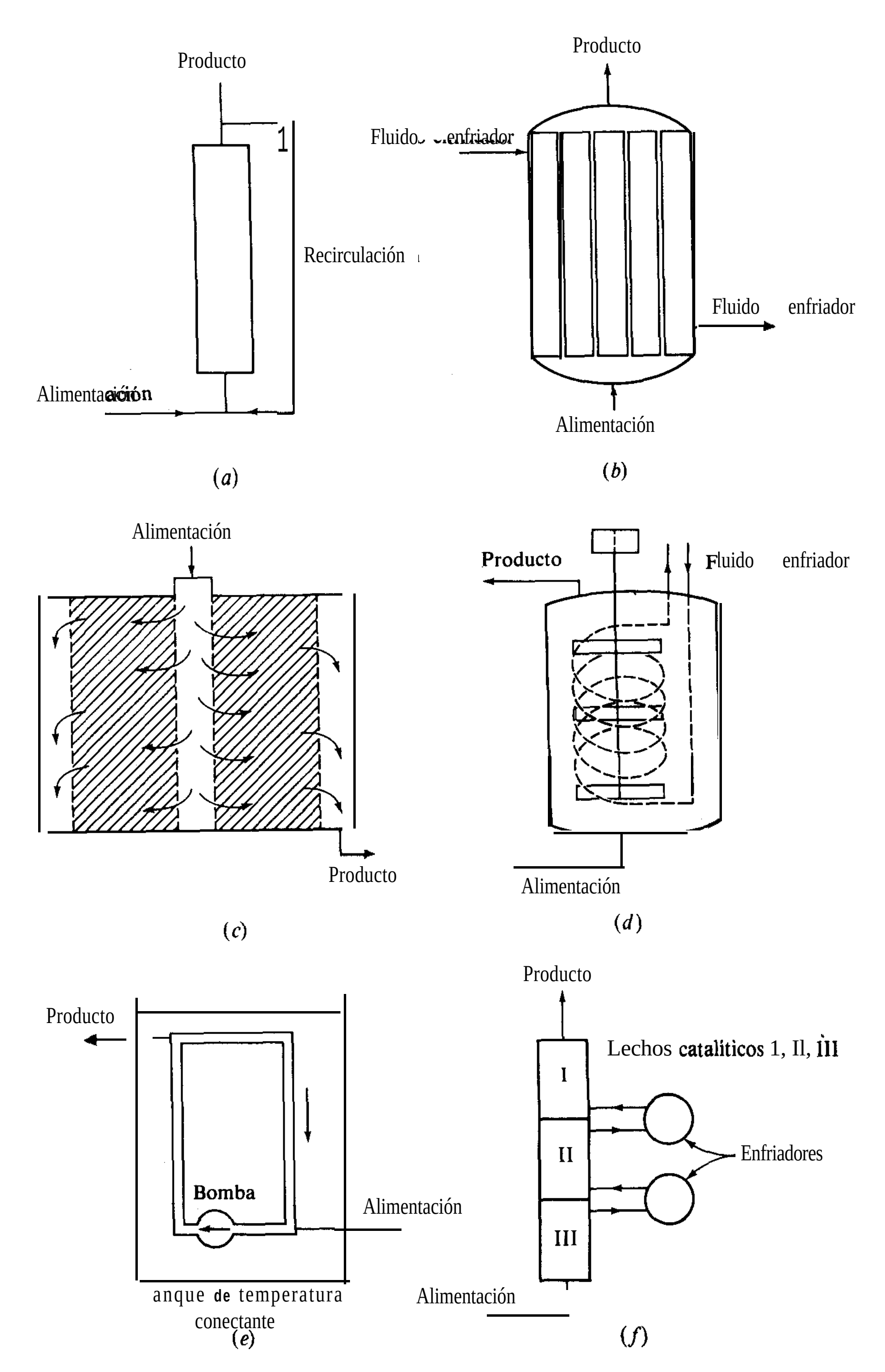


Fig. 1-7 Reactores típicos *(a)* de flujo tubular con recirculación, (b) de flujo **multitubular,** (c) catalítico de flujo radial, *(d)* de tanque con agitación y enfriamiento interno, (e) de circuito cerrado, *(f)* con interenfriadores

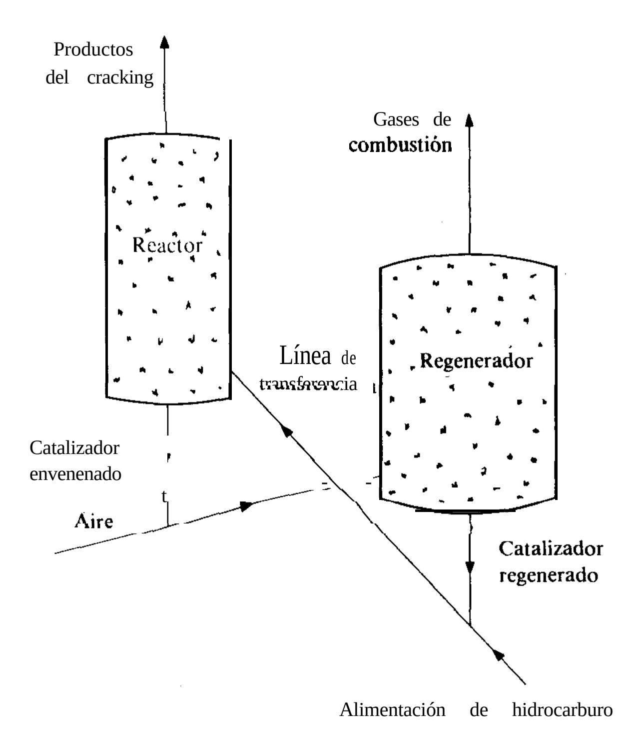


Fig. 1-8 Sistema de reactor de lecho fluidificado y regenerador para el cracking catalítico de fracciones del petróleo.

El horno de cal es otra forma de reactor heterogéneo gas-sólido. En este sistema no catalítico, la fase gaseosa fluye continuamente a través de un tubo de gran diámetro en una dirección, mientras que las partículas reaccionantes sólidas de $CaCO_3$ se desplazan en dirección contraria por medio de una rotación lenta del tubo inclinado.

Algunas veces es aconsejable usar un reactor homogéneo de tipo tanque, pero la presión de operación es tan alta que no es factible en la práctica construir recipientes de diámetro tan grande como el que se ilustra en la Fig. 1-4. Se pueden lograr las mismas condiciones de mezclado usando un reactor de recirculación pero con un diámetro más pequeño. En la Fig. l-7e se muestra un reactor de "circuito cerrado" de este tipo.

Los requerimientos de transferencia de calor pueden afectar tanto a la forma como al tipo de reactor. Por ejemplo, la eliminación de grandes cantidades de energía en un reactor de tanque puede lograrse introduciendo serpentines enfriadores que suministran el área de transferencia de calor que se requiere (Fig. 1-7*d*). Análogamente, en un reactor de flujo tubular, se puede incrementar la velocidad de transferencia de calor aumentando el número de tubos en paralelo y disminuyendo el diámetro de los mismos (Fig. 1-76). Este es el tipo de sistema que se usa, por ejemplo, en la oxidación de naftaleno o xilenos a anhídrico ftálico, que son reacciones altamente exotérmicas. También es posible modificar un reactor de lecho fijo

introduciendo lechos separados e interenfriadores para disipar el calor producido. El diagrama de la Fig. 1-7*f* muestra un reactor de tres secciones de lecho catalítico con interenfriadores entre las secciones. Una de las ventajas del reactor de lecho fluidificado (Fig. 1-8), consiste en que aun para reacciones altamente exo o endotérmicas, el mezclado es suficientemente bueno como para que la temperatura sea casi la misma en todas las partes del reactor; esto es, se obtiene una operación prácticamente isotérmica.

Existen algunas relaciones generales entre la naturaleza física de la mezcla reaccionante y el tipo de reactor que se utiliza en la práctica. De esta forma, las reacciones homogéneas en fase gaseosa generalmente se llevan a cabo en reactores de flujo tubular en vez de tipo tanque por lotes o de flujo. Para las reacciones heterogéneas en fase líquida o líquido-sólido, se emplean reactores tanto de tanque como de flujo tubular. Los reactores de tanque en operación por lotes se usan con frecuencia para produción a pequeña escala y cuando se requiere flexibilidad en las condiciones de operación (temperatura y presión). Estos sistemas generalmente se utilizan para reactantes y productos costosos, como es el caso en la industria farmacéutica.

En resumen, las tres clasificaciones de reactores que revisten importancia para el diseño son: 1) por lotes o continuos 2) de tanque o tubulares y 3) homogéneos o heterogéneos. Discutiremos cada tipo en detalle a partir del Cap. 4. Los reactores homogéneos se estudian en los Caps. 4 a 6 y los heterogéneos en los Caps. 10-14. Puesto que el disefio completo de un reactor comercial requiere la obtención de velocidades intrínsecas, se considerará la interpretación de datos de reactores de laboratorio paralelamente con el disefio de equipo a gran escala. El procedimiento de disefio para reactores homogéneos y heterogéneos es en esencia el mismo y consiste en las siguientes etapas: 1) formulación de las ecuaciones de conservación para el tipo específico de reactor considerado, 2) introducción de las expresiones apropiadas para las velocidades de transferencia de masa y energía pertinentes al sistema, 3) introducción de las expresiones apropiadas para la ecuación de la velocidad de reacción, y 4) resolución de las ecuaciones de conservación resultantes.

Antes del Cap. 4 resulta necesario considerar el tema de la cinética química para aprender a representar la velocidad intrínseca de una reacción química. Esto se lleva a cabo en el Cap. 2. En el Cap. 3 se desarrollan las formas generales de las ecuaciones de conservación, que se aplican a dos de las clasificaciones extremas descritas en esta sección; esto es, a los reactores ideales de flujo tapón y de tanque con agitación.

BIBLIOGRAFIA

Hay bastantes libros que tienen por objetivo la aplicación de la cinética al diseño de reactores químicos. Cada una de estas obras trata el tema en forma diferente y todas ellas son útiles como lecturas complementarias. A continuación se ofrece una lista parcial:

Aris, Rutherford "Elementary Chemical Reactor Analysis", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1969. [Libro bastante amplio de enfoque analítico, en el cual se presenta primero la teoría de los casos generales, seguida de aplicaciones.]

Carberry, J. J., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering," McGraw-Hill Book Company, New York, 1976. Texto general sobre la ingeniería de las reacciones químicas, que hace hincapié en los reactores heterogéneos.
Denbigh, K. G., y Turner, J. C. R., "Chemical Reactor Theory", 2a. Ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1971. Este libro, escrito con mucha claridad, proporciona un excelente tratamiento de los problemas más importantes del diseño de reactores químicos.
Hill, Charles G., Jr., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Desing", John Wiley and Sons, New York, 1977. Texto que cubre con amplitud tanto las reacciones heterogéneas como las homogéneas enfatizando los modelos matemáticos de diferentes tipos de reactores.
Kramers, H. y Westerterp, K. R., "Chemical Reactor Design and Operation", Academíc Press, Inc., New York, 1963. Tratamiento conciso de temas seleccionados de diseño de reactores, incluyendo optimización y distribuciones de tiempo de residencia.
Levenspiel, Octave, "Chemical Reactor Engineering", 2a. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972. Texto muy completo para estudiantes universitarios. Se pone más énfasis en los reactores homogéneos y no catalíticos que en los catalíticos. Se tratan en detalle los efectos de la distribución de tiempo de residencia sobre el funcionamiento del reactor.
Petersen, E. G., "Chemical Reaction Analysis", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965. Texto más avanzado que presta atención especial a las reacciones catalíticas fluido-sólido y al diseño de reactores.

PROBLEMAS

1-1. El metano1 puede fabricarse por medio de la reacción en fase gaseosa

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH(g)$$

En una composición de alimentación, el gas de equilibrio a 400 K y 1 atm contiene 40 mol % de H_2. y las únicas otras especies presentes son CO y CH_3OH. A 400 K, la constante de equilibrio es 1.52 y ΔH^o = -22 580 cal/(mol de CO).

(*a*) Suponiendo un comportamiento ideal del gas, ¿cuál es la composición total del gas de equilibrio?

(b) Considerando la misma composición de alimentación, ¿sería el equilibrio a 500 K y 1 atm superior o inferior a 40% de H_2?

1-2. Considerando la reacción de síntesis de amoníaco

$$\tfrac{3}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}N_2 \rightarrow NH_3$$

¿cuáles son el cambio de energía libre de estado normal y la constante de equilibrio a 773 K? Los datos de capacidad calorífica son como sigue (T = grados Kelvin (K), c_p = cal/(mol g)

N_2: $c_p = 6.83 + 0.90 \times 10^{-3} T$

H_2: $c_p = 6.52 + 0.78 \times 10^{-3} T$

NH_3: $c_p = 7.11 + 6.0 \times 10^{-3} T$

1-3. Usando el valor de K del Prob. 1-2, ¿cuál sera la conversión máxima de nitrógeno en amoníaco a 773 K y 250 atm con un gas de alimentación que contiene solamente Hz y N_2 con una relación molar de 3? ¿Cuál sería la conversión para una alimentación de 4.5 mol de H_2 por mol de N_2? Estime las fugacidades a 250 atm y 500 K usando una correlación adecuada de las fugacidades de los componentes puros (véanse textos de propiedades termodinámicas como el de Smith y Van Ness). Suponga que la mezcla gaseosa tiene un comportamiento ideal.

1-4. El vapor de agua se disocia 1.85 mol % a 2000 °C y 1 atm de presión total en el equilibrio. Calcule la disociación de equilibrio a 25 °C y 1 atm.

1-5. Considere un reactor en el que se verifican dos reacciones en fase gaseosa:

1. $A + B \rightarrow C + D$
2. $A + C \rightarrow 2E$

A la temperatura de reacción, K_{p1} = 2.667 y K_{p2} = 3.200. La presión total es 10 atm y la alimentación al reactor tiene una composición de 2 moles de A y 1 mol de B. Calcule la composición del efluente del reactor al obtenerse el equilibrio con respecto a ambas reacciones.

1-6. Calcule la presión de disociación del $Ag_2O(s)$ a 200 °C. Use los siguientes datos:

$$\left.\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 6950 \text{ cal/mol g} \\ \Delta F^\circ &= 2230 \text{ cal/mol g} \end{aligned}\right\} \text{a } 25°\text{C}$$

$$c_p = \begin{cases} 5.60 + 1.5 \times 10^{-3}T & \text{para } Ag(s) \\ 6.50 + 1.0 \times 10^{-3}T & \text{para } O_2(g) \end{cases}$$

donde T está en grados Kelvin.

1-7. Suponiendo que el valor de K_p para la reacción de la síntesis del metano1 sea 9.28 x 10^{-3} a 1 atm de presión y 300 °C, ¿cuáles serán los valores[17] numéricos de las siguientes cantidades a esta temperatura?

(*a*) K a p_t = 1 atm
(*b*) K_p ap, = 10 atm
(c) K_p ap, = 50 atm
(*d*) K a 10 y 50 atm de presión total
(e) K_y a 1, 10, y 50 atm de presión total

1-8. Newton y Dodge[18] y Von Wettberg y Dodge[19] midieron la composición de mezclas de equilibrio de CO, H_2 y CH_3OH en la síntesis de metanol. Calcule el valor de K y el de ΔF° a 309 °C a partir de los siguientes datos tomados de sus investigaciones:

t = 309 °C

p_t = 170 atm

El análisis de gases en equilibrio en mol % es

Hidrógeno = 60.9
Monóxido de carbono = 13.5
Metano1 = 21.3
Inertes = 4.3
Total = 100.0

1-9. Los resultados completos referentes al Prob. 1-8 son como sigue:

$1000/T$, K^{-1}	1.66	1.73	1.72	1.75	1.82	1.81	1.82	1.82
log K	-4.15	3.75	-3.65	-3.30	-3.10	-3.20	-3.00	-2.90
$1000/T^{-1}$	1.83	1.88	1.91	1.91	1.92	2.05	2.05	2.05
log K	-2.95	-2.60	-2.70	-3.00	-2.30	-2.30	-2.15	-2.35

[17] Use correlaciones obtenidas de textos de termodinámica para estimar las fugacidades que se requieren para los componentes puros.
[18] *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1287 (1934).
[19] *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1040 (1930).

A partir de esta información, determine la relación mas apropiada entre K y T, **expresándola** en la siguiente forma:

$$\ln K = A \frac{1}{T} + B$$

1-10. La determinación de K en el Prob. 1-8 se basa en la medición directa de composiciones de equilibrio. Use los siguientes datos calorimétricos y la tercera ley para preparar una gráfica de log K en función de $1/T$ para la **síntesis** de metanol. Incluya un intervalo de temperatura de 298 a 800 K. Compare la gráfica con el resultado obtenido en el Prob. 1-9.

La entropía del CO gaseoso a 298.16 K en estado de gas ideal a 1 atm es 47.30 cal/(mol g)(K). El valor para el hidrógeno es 31.21. El calor de vaporización del metano1 a 298.16 K es 8 943.7 cal/mol g, y la presión de vapor a 298.16 K es 0.1632 atm. El calor de formación del CH_3OH en estado de gas ideal a 1 atm es 48 490 cal/mol g. Los datos de calor específico y de calor de transición para el metano1 a bajas temperaturas son como sigue:

T, K	18.80	21.55	24.43	27.25	30.72	34.33	37.64	40.87	43.93
C_p, cal (mol g)(°C)	1.109	1.512	1.959	2.292	2.829	3.437	3.962	4.421	4.840
	48.07	56.03	59.53	63.29	69.95	73.95	77.61	81.48	85.52
	5.404	6.425	6.845	7.252	8.001	8.392	8.735	9.001	9.295
	89.29	93.18	97.22	111.14	111.82	117.97	118.79	121.44	125.07
	9.693	9.939	10.23	11.23	11.48	11.64	11.64	11.74	12.18
	129.38	133.71	147.86	152.29	153.98	164.14	166.23	167.75	181.09
	12.28	12.64	12.97	13.69	14.12	11.29	11.63	11.68	16.60
T. K	185.10	189.06	196.77	210.34	235.84	256.34	273.58	285.15	292.01
C_p	16.67	16.77	16.78	16.97	17.41	17.70	18.30	18.70	19.11

Los cristales de metano1 presentan una transición de fase a 157.4 K para la cual AH = 154.3 cal/mol g. El punto de fusión es 175.22 K y el calor de fusión es 757.0 cal/mol g. Los datos de calor específico a temperaturas superiores a 298.16 K son como sigue:

T, K	298.16	300	400	500	600	700	800
c_p, CH_3OH, cal/(mol g)(°C)	10.8	10.8	12.7	14.5	16.3	17.8	19.2

T. °C	25	100	200	300	400	500	600
c_p, CO, cal/(g)(°C)	0.249	0.250	0.253	0.258	0.264	0.271	0.276
c_p, H_2, cal/(g)(°C)	3.42	3.45	3.47	3.47	3.48	3.50	3.53

1-11. La piedra caliza ($CaCO_3$) se descompone al calentar produciendo cal (CaO) y bióxido de carbono. Determine la temperatura a la cual la piedra caliza desarrolla una **presión** de descomposición de 1 atm.

1-12. La energía libre para las mezclas en fase gaseosa de n-pentano y neopentano a 1 atm y 400 K está dada por la expresión

$$F = 9\,600\, y_1 + 8\,990\, y_2 + 800(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al n-pentano y al neopentano, respectivamente, y *F* es la energía libre en cal/(mol g de la mezcla).

(*a*) Determine la composición de equilibrio a 1 atm y 400 K para la reacción de isomerización entre el n-C_5 y el neo-C_5.

(*b*) Trace una curva de *F* en función de y_1 para la mezcla a 1 atm y 400 K y señale la localización del punto de equilibrio de la *reacción* determinado en (u).

1-13. El butadieno se produce por medio de la deshidrogenación catalítica en fase gaseosa del l-buteno:

$$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$$

Para reducir al mínimo las reacciones secundarias y mantener el nivel de temperatura, la alimentación de buteno se mezcla con vapor de alta temperatura antes de entrar al reactor. Estime la temperatura del efluente del reactor, cuando se alcanza el equilibrio de la reacción, que se requiere para convertir 30% del buteno en butadieno. La presión el reactor es 2 atm y la alimentación consiste en 12 moles de vapor por mol de buteno. Los dato de energía libre, ΔF^o en cal/(mol g) son:

	600K	700K	800 K	900 K
1,3-butadieno	46 780	50 600	54 480	58 400
l-buteno 36 070	42 070	42 730	49 450	56 250

1-14. El cianuro de hidrógeno puede formarse en cantidades pequeñas por medio de la reacción acetileno-nitrógeno:

$$N_2(g) + C_2H_2(g) \rightarrow 2HCN(g)$$

¿Cuál es la composición del efluente del reactor en equilibrio considerando una alimentación estequiométrica? Use dos condiciones de operación:

(*a*) 1 atm y 573 K
(*b*) 200 atm y 573 K

A 573 K, ΔF^o = 7190 cal/(mol de C_2H_2).

2

CINETICA QUIMICA

En este capítulo deseamos aprender como formular expresiones para la velocidad intrínseca de las reacciones químicas. Esto significa que debemos estudiar cuáles son las variables importantes y cómo afectan a la velocidad. En la actualidad todavía no es posible predecir velocidades por lo que resulta necesario medirlas. Para hacer esto es indispensable usar un reactor, preferiblemente a pequeña escala, como unidad de laboratorio. Las velocidades no pueden medirse directamente sino que se obtienen por medio de la interpretación de datos medidos en un reactor. Por lo general, estos datos consisten en concentraciones de reactantes y productos, y los resultados específicos dependen del tipo de reactor usado. Esto se debe a que las concentraciones suelen ser afectadas por procesos físicos tales como la convección y la propia reacción. El análisis de datos de reactor para obtener la velocidad intrínseca es, en esencia, el proceso inverso al procedimiento de diseño para un reactor a escala comercial. Sin embargo, el problema se simplifica debido a que el reactor a pequeña escala puede construirse de tal manera que se obtengan la velocidad intrínseca en forma precisa y fácil a partir de las mediciones de concentración. Es decir, podemos eliminar la *mayoría* de las complejidades que se presentan a causa del acoplamiento de los procesos físicos con la cinética intrínseca, por medio de un diseño adecuado del reactor de laboratorio. ***Todas*** estas complejidades pueden ser eliminadas cuando 1) la concentración de un reactante o producto y la temperatura son iguales en todos los puntos de la mezcla reaccionante, y 2) las concentraciones sólo cambian a causa de la reacción. El primer requerimiento se satisface usando un reactor homogéneo por lotes con un buen mezclado (como el de tanque con agitación que se ilustra en la Fig. 1-3*a*). El segundo requerimiento se presenta debido a que la concentración de un reactante puede cambiar no sólo debido a la verificación de la reacción, sino también por medio de un cambio de volumen. El volumen será constante cuando también lo sean la temperatura, la presión y, en el caso de las reacciones gaseosas, las moles de mezcla reaccionante. En este capítulo nos interesan principalmente las variables que afectan a la velocidad intrínseca. Por el momento, no resulta aconsejable

complicar el procedimiento de la obtención de la ecuación para la velocidad intrínseca incluyendo los procesos físicos. Por consiguiente, se supondrá que se satisfacen estos dos requerimientos; esto es, se consideran únicamente reactores por lotes con buen mezclado y a volumen constante. Después, en los Caps. 3, 4 y 6 para reacciones homogéneas y 10 y ll para las reacciones heterogéneas, consideraremos cómo obtener velocidades intrínsecas a partir de datos de reactor cuando no se satisfacen estos requerimientos.

2-1 Velocidades de reacciones homogéneas

La velocidad de una reacción homogénea se define como el cambio del número de moles (debido a la reacción) de un reactante o un producto, por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante. Con las *restricciones* mencionadas en el párrafo anterior, la velocidad de ***producción*** de una especie ***i*** puede expresarse como

$$\mathbf{r}_i = \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \tag{2-1}$$

donde n_i y C_i son el número de moles y la concentración de la especie química i. Si i es un producto, r_i sera positiva; para un reactante, r_i es negativa.[1] Además, para una misma reacción, el valor numérico de la velocidad varía dependiendo de qué producto o reactante se use (a menos que los coeficientes estequiométricos sean todos iguales). Esta dependencia puede eliminarse para expresar el curso de una reacción por medio de una variable, ξ, el ***grado de verificación de la reacción.*** Considérese la reacción general homogénea

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \tag{2-2}$$

y supóngase que inicialmente hay $(n_A)_0$ moles de A, $(n_B)_0$ moles de B, etc. La velocidad de cambio de las moles de una especie química está relacionada con la de cualquier otra por medio de la estequiometría de la reacción. De esta forma

$$\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = -\frac{1}{c}\frac{dn_C}{dt} = -\frac{1}{d}\frac{dn_D}{dt} \tag{2-3}$$

definiendo el grado de verificación de la reacción como

$$d\xi = \frac{-dn_A}{a} = \frac{-dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = \frac{dn_i}{\nu_i} \tag{2-4}$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i. Si i se refiere a un reactante, ν_i es negativa y para un producto es positiva.

---

[1] En contraste, la velocidad de *desaparición* de un reactante será positiva. Definiremos la velocidad de tal manera que resulte positiva [véase la Ec. (2-9)].

Sustituyendo el valor de dn_i de la Ec. (2-4) en la Ec. (2-1) se obtiene una expresión para la velocidad en términos de ξ:

$$\mathbf{r}_i = \frac{\nu_i}{V}\frac{d\xi}{dt}$$

o bien

$$\frac{\mathbf{r}_i}{\nu_i} = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} \qquad (2\text{-}5)$$

Este resultado muestra que la velocidad dividida entre el número estequiométrico es independiente de la selección del reactante o producto para i. En base a la Ec. (2-1), esta relación $\mathbf{r}_i/\nu_i$ puede expresarse en términos de concentración como

$$\frac{\mathbf{r}_i}{\nu_i} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dC_i}{dt} \qquad (2\text{-}5a)$$

La Ec. (2-5*a*) es una forma útil para mantenet consistencia en la comparación de valores de velocidad, pues $\mathbf{r}_i/\nu_i$ es igual para todas las especies químicas participantes en la reacción.

El grado de verificación de la reacción está muy relacionado con la ***conversión*** x. Esta última cantidad se define como la fracción de reactante que reacciona. De esta manera, la conversión de la especie A para la reacción (2-2) es

$$x_A = \frac{(n_A)_0 - (n_A)}{n_{A0}} \qquad (2\text{-}6)$$

Si la Ec. (2-4) se integra desde $\xi = 0$, $n_i = (n_i)_0$

$$n_i - (n_i)_0 = \nu_i(\xi - 0) = \nu_i\xi \qquad (2\text{-}7)$$

Aplicando la Ec. (2-7) al reactante A,

$$n_A - (n_A)_0 = -a\xi$$

sustituyendo $n_A - (n_A)_0$ en la Ec. (2-6) se obtiene

$$x_A = \frac{a\xi}{(n_A)_0} \qquad (2\text{-}8)$$

Nótese que ξ tiene unidades de moles, mientras que la conversión x es adimensional.

Se considera que $\mathbf{r}_1$ es una propiedad de un sistema reaccionante. No es una propiedad en el sentido de que sea una función del estado de equilibrio del sistema, sino que, para una reacción homogénea especifica, es una función de la temperatura y la concentración de los reactantes y los productos. En las Secs. 2-2 a 2-8 se estudia la naturaleza de la función r, = $f(C_i, T)$. Después se usan estos resultados en el resto

del capítulo para formular ecuaciones de la velocidad intrínseca a partir de datos experimentales. Esto se hace para varios tipos de reacciones simples y complejas (reacciones múltiples). En todos los casos, los datos corresponden a condiciones que hacen aplicable la Ec. (2-1).

2-2 Fundamentos de ecuaciones de velocidad-Efecto de la concentración

Los primeros investigadores de la cinética encontraron que existen relaciones simples entre las velocidades de reacción y las concentraciones de reactantes. De esta forma, Berthelot y St. Gilles[2] descubrieron que la velocidad de esterificación era proporcional a la primera potencia de la concentración de etanol y a la primera potencia de la concentración de ácido acético. Se dice entonces que la velocidad es de ***primer orden*** con respecto a cada reactante. En términos generales, supóngase que la velocidad de desaparición de *A* por medio de la reacción ***irreversible***

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

es

$$\mathbf{r}_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{\alpha} C_B^{\beta} \tag{2-9}$$

Entonces, α es el ***orden*** de la reacción con respecto a *A*, y β es el ***orden*** con respecto a *B*. La constante de proporcionalidad k, llamada constante de la velocidad de reacción, es independiente de las concentraciones. En la Sec. 2-5 se discute su interrelación con la temperatura.

No es necesario que el orden y la estequiometría concuerden; esto es, α no es necesariamente igual a *a* y β a *b*. Por ejemplo, se ha determinado que la velocidad de la reacción[3]

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O \tag{2-10}$$

es de primer orden con respecto al hidrógeno (β = 1) y de segundo orden con respecto al NO (α = 2), mientras que la estequiometría requeriría que la velocidad fuera de segundo orden con respecto a ambos reactantes. A medida que se han acumulado estudios cinéticos para muchos tipos de reacciones, se ha hecho cada vez más evidente que la formación de productos a partir de los reactantes originales, generalmente tiene lugar por medio de una serie de etapas relativamente simples. Esta es en realidad la explicación de la diferencia entre el orden y los coeficientes estequiométricos. Cada etapa consiste en una sola reacción en la que sólo se rompen o se forman uno o dos enlaces atómicos. Por lo general, las velocidades de las etapas individuales son diferentes, y la velocidad de la reacción total está determinada por la más lenta de dichas etapas. El ***mecanismo*** de una reacción es la secuencia de etapas que describe

[2] M. Berthelot y L. P. St. Gilles, *Ann. Phys.*, 63, 385 (1862).
[3] C. N. Hinshelwood y T. E. Green, *J. Chem. Soc.*, 129, 730 (1926).

la formación de los productos finales a partir de los reactantes originales. Cuando se conoce el mecanismo, casi siempre es posible evaluar una ecuación de velocidad como la (2-9) y, por tanto, el orden de la reacción. Supóngase como ejemplo que la Ec. (2-10) se verifica en dos etapas:

$$2NO + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O_2 \tag{2-11}$$

$$H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O \tag{2-12}$$

Si la reacción (2-12) es rápida con respecto a la (2-1 1), la velocidad estará determinada por la primera etapa. Esto explica la dependencia observada con respecto a la concentración de hidrógeno, que es de primer orden. Las etapas individuales que constituyen el mecanismo de reacción reciben el nombre de reacciones *elementales.* En una etapa elemental, las moléculas reaccicpan exactamente igual que en la forma descrita por la ecuación. Por ejemplo, la reacción (2-12) se verifica cuando una molécula de peróxido de hidrógeno reacciona con una molécula de hidrógeno. La velocidad de cada una de estas etapas generalmente concuerda con la estequiometría de la reacción de dicha etapa. Es decir, en la mayoría de las reacciones elementales existe una concordancia entre el orden y la estequiometría. De esta forma, podemos refinar nuestro concepto de mecanismo diciendo que el mecanismo es la secuencia de etapas *elementales* que determinan la reacción total.

El termino molecularidad se usa en la cinética para designar el número de moléculas involucradas en una reacción elemental. La etapa elemental más común es una reacción bimolecular, por ejemplo, la Ec. (2-12). Unas cuantas etapas elementales son unimoleculares (la etapa 1 de la descomposición del N_2O_5 descrita en la Sec. 2-3) o termonucleares (Ec. 2-11). Si en una reacción participan cuatro o más especies, casi siempre representa una combinación de dos o más etapas elementales. Nótese que, por lo general, una reacción unimolecular suele ser un proceso de primer orden y una reacción bimolecular casi siempre es un proceso de segundo orden.

ECUACIONES DE VELOCIDAD A PARTIR DE MECANISMOS PROPUESTOS

Una vez aceptado el concepto de que casi todas las reacciones reales se verifican por medio de una secuencia de etapas elementales, ¿cómo se podrá desarrollar una ecuación de velocidad a partir de esta secuencia? Este problema consiste de dos partes: 1) ¿Cómo se selecciona la secuencia de etapas elementales, esto es, cómo se selecciona el mecanismo? 2) ¿Cómo se desarrolla una ecuación de velocidad para la reacción total a partir de este mecanismo? La primera parte debe tomar en consideración el hecho de que la información experimental disponible puede tener poca o ninguna relación con la identificación o concentración de las especies químicas intermedias. Si sólo se dispone de información relativa a los reactantes y productos de la reacción total, no existe un procedimiento para deducir un mecanismo específico. Sin embargo, los datos que se han ido acumulando al correr de los años proporcionan al investigador cinético algunas reglas prácticas que se pueden aplicar para

proponer un mecanismo de reacción. Edwards, Greene y Ross[4] han propuesto un conjunto de reglas de este tipo. Algunas son bastante simples, tal como la que señala necesidad de que las etapas elementales sean suficientes para explicar la formación de todos los productos observados, mientras que otras son menos obvias. La selección del mecanismo es una de las actividades del investigador cinético, no del ingeniero, por lo que no estudiaremos este aspecto en este libro. No obstante, tal como sucede en la Sec. 2-3, de vez en cuando usaremos un mecanismo para desarrollar una ecuación de velocidad. A este respecto, conviene hacer hincapié en dos puntos: 1) en los estudios experimentales de cinética debe obtenerse tanta información como sea posible acerca de los intermediarios de la reacción y de los productos de la misma, incluyendo el efecto de los cambios de concentración sobre la reacción total, y 2) cuando se trata de varias etapas, puede existir más de un mecanismo que conduzca a la misma ecuación total de velocidad, esto es, a una ecuación de velocidad congruente con los resultados experimentales basados en las concentraciones de los reactãntes y productos de la reacción general. Resulta evidente que la identificación del mecanismo correcto requiere información muy precisa sobre las especies intermedias.

Después de seleccionar el mecanismo, la segunda parte del problema consiste en formular una ecuación de velocidad en términos de las concentraciones de los reactantes y los productos de la reacción general. En principio, esto puede lograrse eliminando las concentraciones de las especies intermedias combinando las ecuaciones de velocidad (expresadas en la forma de la Ec. 2-9) escritas para cada etapa elemental. Sin embargo, y a excepción de los mecanismos más simples, esto conduce a ecuaciones tan complejas que resultan inútiles para el diseño de reactores. Por consiguiente, el análisis suele llevarse a cabo en base a ciertas suposiciones. Primero, se puede lograr una simplificación muy considerable considerando que las reacciones son irreversibles. Esto siempre es cierto durante las etapas iniciales de la reacción, pues existen pocas moléculas de productos. Además, también es cierto en cualquier momento cuando la constante de equilibrio es alta. Por otra parte, se establece una cualquiera de dos hipótesis que se discuten en las dos siguientes secciones.

2-3 Etapa determinante de la velocidad

Si una de las etapas elementales de un mecanismo se verifica a una velocidad mucho menor que las otras, dicha etapa determinará la velocidad de la reacción total. Esta suposición fue la que se usó para explicar la cinética de la reacción óxido nítrico-hidrógeno, Ec. (2-10).

Considérese un segundo ejemplo, la descomposición del N_2O_5:

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2 \qquad (2\text{-}13)$$

Ogg[5] determinó que la velocidad es de primer orden con respecto al N_2O_5. La reacción no parece ser de tipo elemental y probablemente se verifica por medio del siguiente mecanismo de tres etapas, con la primera de ellas ocurriendo dos veces:

---

[4] J. O. Edwards, E. F. Greene, y J. Ross, *Chem. Education*, 45, 381 (1968).
[5] R. A. Ogg, Jr., *J. Chem. Phys.*, 15, 337, 613 (1947).

1. $N_2O_5 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$

2. $NO_2 + NO_3 \overset{k_2}{\rightarrow} NO + O_2 + NO_2$ (lenta)

3. $NO + NO_3 \overset{k_3}{\rightarrow} 2NO_2$

donde la primera etapa representa una descomposición reversible con una constante de velocidad directa k_1 y una constante de velocidad inversa k_1'. En la segunda etapa, el NO, no reacciona sino que afecta a la descomposición del NO,. Si la segunda etapa es inherentemente mucho más lenta que las otras, la velocidad está dada por

$$-\frac{1}{2}\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = \frac{dC_{O_2}}{dt} = \mathbf{r} = k_2(C_{NO_2})(C_{NO_3}) \quad (2\text{-}14)$$

La concentración del NO no aparece en esta ecuación de velocidad debido a que la tercera etapa es rápida con respecto a la segunda. Puesto que la primera etapa también es rápida y reversible, podemos relacionar las concentraciones de las tres especies por medio de una ecuación de equilibrio:

$$K_1 = \frac{C_{NO_2}C_{NO_3}}{C_{N_2O_5}} \quad (A)$$

donde K_1 es la constante de equilibrio de esta etapa. Usando la Ec. (A) para eliminar $(C_{NO_2})(C_{NO_3})$, la expresión de velocidad puede escribirse como

$$\mathbf{r} = (k_2 K_1)C_{N_2O_5} \quad (B)$$

Aplicando la suposición de que la cinética está controlada por una de las etapas del mecanismo, la velocidad es de primer orden con respecto al N_2O_5, lo que concuerda con los resultados observados. Nótese que sería erróneo suponer que la Ec. (2-13) es una etapa elemental, aun cuando los números estequiométricos se dividieran entre 2 para señalar que reacciona una sola molécula de N_2O_5. Este resultado concuerda con la observación de que la reacción tiene una dependencia de primer orden con $C_{N_2O_5}$, pero sería incorrecta. La molécula de N_2O_5 es demasiado compleja y contiene muchos enlaces para esperar que se descomponga totalmente con formación de moléculas simples como NO y O_2 en una sola etapa.

En el Cap. 9 usaremos nuevamente la suposición de una etapa determinante de la velocidad en un mecanismo.

2-4 Aproximación del estado estacionario

En el mecanismo de tres etapas propuesto en la sección anterior para la descomposición del N_2O_5, los intermediarios son NO, y NO. Se supuso que estas especies desaparecen rápidamente de acuerdo a la tercera etapa. Bajo estas condiciones, la concentración de cualquiera de estas especies no puede incrementarse a un nivel sig-

nificativo a medida que se verifica la reacción. Puesto que los valores iniciales son cero, se puede decir lógicamente que la siguiente aproximación es válida:

$$\frac{dC_{NO_3}}{dt} = 0 \tag{A}$$

y lo mismo sucede con

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 0 \tag{B}$$

Estas expresiones constituyen otro procedimiento (como alternativa de la Sec. 2-3) para deducir una ecuación de velocidad para la descomposición del N_2O_5. Observando que el NO_3 se produce y se consume en la etapa reversible 1, y se consume en las etapas 2 y 3, la Ec. (A) puede expresarse como sigue:

$$\frac{dC_{NO_3}}{dt} = 0 = k_1 C_{N_2O_5} - k_1' C_{NO_2} C_{NO_3} - k_2 C_{NO_2} C_{NO_3} - k_3 C_{NO} C_{NO_3} \tag{C}$$

Esta ecuación puede resolverse en términos de la concentración del producto intermedio NO,

$$C_{NO_3} = \frac{k_1 C_{N_2O_5}}{k_2 C_{NO_2} + k_3 C_{NO} + k_1' C_{NO_2}} \tag{D}$$

Aplicando la Ec. (B) de la misma manera,

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 0 = k_2 C_{NO_2} C_{NO_3} - k_3 C_{NO} C_{NO_3}$$

o bien,

$$C_{NO} = \frac{k_2}{k_3} C_{NO_2} \tag{E}$$

Este resultado nos da C_{NO} en términos de la concentración del producto final NO,. La Ec. (E) puede usarse para C_{NO} en la Ec. (D) con el objeto de obtener una expresión para C_{NO_3} en términos de las concentraciones de los reactanes y los productos finales:

$$C_{NO_3} = \frac{k_1 C_{N_2O_5}}{(2k_2 + k_1')C_{NO_2}} \tag{F}$$

Finalmente, las Ecs. (E) y (F) se sustituyen en la Ec. (2-14) para obtener la ecuación de velocidad

$$-\frac{1}{2}\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = \mathbf{r} = \frac{k_1 k_2}{2k_2 + k_1'} C_{N_2O_5} \tag{G}$$

Este resultado también concuerda con la cinética de primer orden que se observa experimentalmente. La constante de velocidad de la Ec. (G) es diferente a la de la Ec. (B) de la Sec. 2-3. Sin embargo, y puesto que se supone que el mecanismo es lento, $k_2 \ll k'_1$. Además, si la etapa 1 es rápida y reversible, su velocidad neta, aun no siendo cero, será muy inferior a la velocidad de la dirección directa o inversa. Por tanto, las velocidades directa e inversa de la etapa 1 pueden igualarse con poco error:

$$k_1 C_{N_2O_5} = k'_1 C_{NO_2} C_{NO_3} \tag{H}$$

Al comparar con la Ec. (A) de la Sec. 2-3 se obtiene

$$K_1 = \frac{k_1}{k'_1} \tag{2-15}$$

para esta etapa *elemental.* Con estas dos modificaciones, la Ec. (G) resulta idéntica a la Ec. (B) de la Sec. 2-3:

$$r = \frac{k_1 k_2}{k'_1} C_{N_2O_5} = k_2 K_1 C_{N_2O_5}$$

Tanto el método de ***etapa determinante*** como el de ***aproximación del estado estacionario,*** conducen a la misma expresión para la velocidad total.

Tal como era de esperarse, la aproximación de estado estacionario resulta más precisa cuando las especies intermedias son mas reactivas; esto es, a medida que aumenta la constante de velocidad de la destrucción de las especies intermedias. La validez de la aproximación como una función del valor de la constante de velocidad se ilustra en el Prob. 2-26. Estas constantes de velocidad altas son características de la mayoría de los sistemas reaccionantes de radicales libres y, de hecho, este método se desarrolló originalmente[6] para este tipo de sistemas. En la Sec. 2-8 se estudian las reacciones de radicales libres.

La Ec. (2-15), que relaciona las constantes de velocidad y la constante de equilibrio termodinámico, es una conclusión muy importante para las reacciones reversibles. En la Sec. 2-7 se consideran sus aplicaciones y limitaciones.

2-5 Efecto de la temperatura-Ecuación de Arrhenius

Hasta este punto, sólo se ha considerado la influencia de la concentración sobre la velocidad. La ***constante específica de velocidad*** k de la Ec. (2-9) incluye los efectos de todas las demás variables. La más importante de ellas es la temperatura, pero existen otras que también son relevantes. Por ejemplo, una reacción puede ser primordialmente homogénea pero puede tener efectos de pared o superficiales apreciables. En tales casos, k puede variar con la naturaleza y extensión de la superficie.

---

[6] M. Bodenstein, *Z. Physik Chem.* 85, 329 (1913); J. A. Christiansen, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd,* 1, 14 (1919); K. F. Herzfeld, *Ann. Physik.* 59, 635 (1919); M. Polanyi, Z. *Elektrochem. 26, 50* (1920).

Una reacción puede ser homogénea y requerir un catalizador miscible. Un ejemplo es la reacción de inversión de los azúcares, donde un ácido actúa como catalizador. En estos casos, k puede depender de la concentración y la naturaleza de la sustancia catalítica. Cuando se conoce el efecto de la concentración del catalizador, es preferible incluir dicha concentración en la Ec. (2-9), de tal manera que k sea independiente de todas las concentraciones.

La relación entre k y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius

$$k = Ae^{-E/R_gT} \tag{2-16}$$

donde A es el factor de frecuencia (o preexponencial) y E es la energía de activación. Combinando las Ecs. (2-16) y (2-9) se obtiene

$$-\frac{dC_a}{dt} = Ae^{-E/R_gT}C_A^{\alpha}C_B^{\beta} \tag{2-17}$$

Esto proporciona una descripción de la velocidad en términos de variables que se pueden medir, es decir, la concentración y la temperatura. En un sentido estricto, está limitada a un proceso elemental, pues la ecuación de Arrhenius impone esta restricción. Sin embargo, el efecto exponencial de la temperatura suele representar con bastante precisión los datos de velocidad experimentales para una reacción total, incluso cuando la energía de activación no esté definida muy claramente y pueda ser una combinación de valores de E para'diversas etapas elementales.

La expresión de Arrhenius se obtuvo originalmente[7] a partir de consideraciones termodinámicas. Para una reacción elemental cuyas velocidades sean suficientemente rápidas y así alcanzar un equilibrio dinámico, la ***ecuación de van 't Hoff*** enuncia que

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R_g T^2} \tag{2-18}$$

Supóngase que la reacción es

$$A + B \underset{k_1'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C \tag{2-19}$$

con k_2 y k'_1 siendo las constantes de velocidad directa e inversa. Entonces, en base a la Ec. (2-15), las constantes de equilibrio y de velocidad se relacionan entre sí por medio de la expresión

$$K = \frac{k_2}{k'_1}$$

Usando este resultado en la Ec. (2-18) se obtiene

[7] S. Arrhenius, *Z. Physik Chem.* *4*, *226* (1889).

$$\frac{d(\ln K_2)}{dT} - \frac{d(\ln k_1')}{dT} = \frac{A\ H}{R_g T^2} \qquad (2\text{-}20)$$

La parte derecha de la Ec. (2-20) se puede dividir entre los cambios de entalpía, ΔH_1 y ΔH_2, de tal forma que

$$AH = \Delta H_2 - AH, \qquad (2\text{-}21)$$

Entonces la Ec. (2-20) puede separarse en forma de dos ecuaciones, una para la reacción directa y la otra para la inversa, que tendrán una diferencia de concordancia con la Ec. (2-27):

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H_2}{R_g T^2} \qquad (2\text{-}22)$$

$$\frac{d(\ln k_1')}{dT} = \frac{AH,}{R_g T^2} \qquad (2\text{-}23)$$

Integrando cualquiera de estas ecuaciones y haciendo que la constante de integración sea igual a $\ln A$, se obtiene un resultado en forma de la ecuación de Arrhenius, Ec. (2-16):

$$k = Ae^{-\Delta H/R_g T} \qquad (2\text{-}24)$$

Otra posible derivación esta basada en el concepto de un estado intermedio, también llamado ***estado de transición o activado,*** que es uno de los postulados de la teoría del estado de transición (Sec. 2-6). Supóngase que el producto C de la **reacción**

$$A + B \rightarrow C \qquad (2\text{-}25)$$

sólo está formada por descomposición de una forma activada de los reactantes A y B, a la que se le llamara $(AB)^*$. Entonces la reacción se verifica por medio de dos etapas elementales,

$$1{:}\quad A + B \rightleftarrows (AB)^* \qquad (2\text{-}26)$$

$$2.\quad (AB)^* \rightarrow C \qquad (2\text{-}27)$$

Si la primera etapa es comparativamente rápida tanto en la dirección directa como en la inversa, $(AB)^*$ estará en equilibrio con A y B, de tal manera que su concentración estará dada por

$$C_{AB^*} = K^* C_A C_B \qquad (2\text{-}28)$$

donde K^* es la constante de equilibrio para la formación de $(AB)^*$. La velocidad de reacción (velocidad de formación de C) queda dada por la velocidad de la etapa de descomposición de primer orden. Con la Ec. (2-28) esto puede expresarse como

$$r = k^*C_{AB^*} = k^*K^*C_AC_B \tag{2-29}$$

Si integramos la ecuación de van't Hoff, Ec. (2-18) reemplazando K por K^* y AH" por ΔH^*, el resultado sera

$$K^* = Ie^{-\Delta H^*/R_gT} \tag{2-30}$$

donde I es la constante de integración. Combinando las Ecs. (2-29) y (2-30) se obtiene

$$r = k^*Ie^{-\Delta H^*/R_gT}C_AC_B \tag{2-31}$$

La comparación con la Ec. (2-6) muestra que

$$k = Ae^{-\Delta H^*/R_gT} \tag{2-32}$$

donde A = k^*I. La Ec. (2-32) corresponde también a la forma de la ecuación de Arrhenius.

Puesto que AH* es la energía requerida para formar el estado activado $(AB)^*$ a partir de A y B, $e^{-\Delta H^*/R_gT}$ es la ***expresión de Boltzmann*** para la fracción de moléculas que tienen una energia ΔH^* en exceso de la energía promedio. Esto le da un significado a la energía de activación E en la ecuación de Arrhenius. El diagrama de la Fig. 2-1 muestra que este valor es la barrera de energía que debe superarse para formar $(AB)^*$ y finalmente el producto C.

El valor de la Ec. (2-16) radica principalmente en la exactitud con la que representa datos experimentales de velocidad-temperatura (véase el Ej. 2-1). Cuando las velocidades experimentales no concuerdan con la teoría, generalmente se encuentra que la reacción no es una etapa elemental y los mecanismos cambian con la temperatura o que las resistencias físicas están afectando a las mediciones. Expresado de otra forma, esto quiere decir que la Ec. (2-16) se correlaciona extraordinariamente bien con las mediciones de velocidad para reacciones simples libres de resistencias de difusión y térmicas.

La ecuación de Arrhenius no proporciona una base para discernir el valor de E. Sin embargo, la Fig. 2-1 indica que la energía de activación debe ser superior al calor de la reacción total, AH, para un caso endotérmico. Además, la energia de activación de la reacción inversa es inferior a la de la reacción directa. En el caso de una reacción exotérmica, la situación es al contrario. Puesto que las velocidades suelen aumentar con la temperatura, la energía de activación es positiva. La Ec. (2-16) muestra que es posible obtener un valor numérico de E graficando datos experimentales de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. La forma logarítmica de la Ec. (2-16) es

$$\ln k = -\frac{E}{R_g}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \tag{2-33}$$

Por tanto, una gráfica de ln k en función de $1/T$, llamada curva de Arrhenius, produce una pendiente igual a $-E/R_g$. En el Ej. 2-1 se ilustra el calculo de E. Si no se

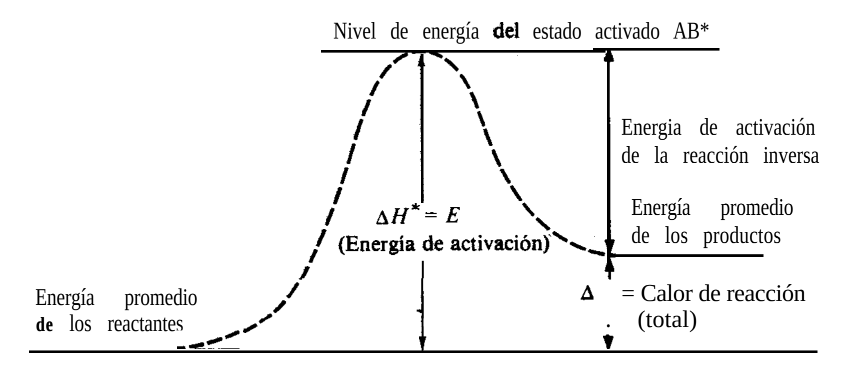


Fig. 2-1 Niveles de energía de los estados inicial, activado y final (reacción endotérmica).

conoce la interrelación entre la concentración y la velocidad, pero se dispone de datos de velocidad en función de la temperatura para concentraciones constantes, es posible obtener E a partir de una gráfica de r en función de $1/T$. Considérese la Ec. (2-17) como ilustración. La función de la concentración, $C_A^\alpha C_B^\beta$ seria constante con un valor desconocido. Por consiguiente, se podría combinar con **A** para obtener una nueva constante, A'. Entonces, la Ec. (2-33) resulta aplicable cuando ln **r** reemplaza a ln k y A' reemplaza a A.

Ejemplo 2-1. Wynkoop y Wilhelm[8] estudiaron la velocidad de hidrogenación del etileno, usando un catalizador de cobre-óxido de magnesio, con intervalos de presión y composición restringidos. Sus datos pueden ser interpretados con una expresión de velocidad de primer orden de la siguiente forma

$$\mathbf{r} = (k_1)_p p_{H_2} \tag{A}$$

donde **r** es la velocidad de reacción, en el mol g/(cm³)(s), y P_{H2} es la presión parcial de hidrógeno en atmósferas. Con esta ecuación de velocidad, $(k_1)_p$ está dada en mol g/(cm³)(s)(atm). Los resultados para $(k_1)_p$ a diversas temperaturas se muestran en la Tabla 2-1.

(*a*) ¿Cuál es la energía de activación a partir de la ecuación de velocidad (A)?
(*b*) ¿Cuál seria si la ecuación de velocidad se expresara en términos de la concentración de hidrógeno en vez de su presión parcial?

SOLUCIÓN. (*a*) En la última columna de la tabla 2-1 se muestra la recíproca de la temperatura absoluta para cada corrida. La Fig. 2-2 es una gráfica de $(k_1)_p$ en función de $1/T$ en coordenadas semilogarítmicas. Es evidente que los datos corresponden a una línea recta, excepto por las corridas 8, 20, 21 y 22. Se ha sugerido que las bajas velocidades de estos casos pueden haber sido causadas por el vapor de agua.[9] La línea que se muestra en la figura se trazó haciendo coinci-

[8] Raymond Wynkoop y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Prog.*, *46*, 300 (1950).
[9] Idem.

Tabla 2-1 Datos para la hidrogenación de etileno.

Corrida	$(k_1)_p \times 10^5$, mol g/(s)(atm)(cm^3)	T, °C	$1/T \times 10^3$, K^{-1}
1	2.10	77	2.86
2	2.87	77	2.86
3	1.48	63.5	2.97
4	0.71	53.3	3.06
5	0.66	53.3	3.06
6	2.44	17.6	2.85
1	2.40	71.6	2.85
8	1.26	77.6	2.85
9	0.72	52.9	3.07
10	0.70	52.9	3.07
11	2.40	71.6	2.85
12	1.42	62.7	2.98
13	0.69	53.7	3.06
14	0.68	53.7	3.06
15	3.03	19.5	2.83
16	3.06	19.5	2.83
17	1.31	64.0	2.97
18	1.37	64.0	2.91
19	0.70	54.5	3.05
20	0.146	39.2	3.20
21	0.159	38.3	3.21
22	0.260	49.4	3.10
23	0.322	40.2	3.19
24	0.323	40.2	3.19
25	0.283	40.2	3.19
26	0.284	40.2	3.19
27	0.277	39.7	3.20
28	0.318	40.2	3.19
29	0.323	40.2	3.19
30	0.326	40.2	3.19
31	0.312	39.9	3.19
32	0.314	39.9	3.19
33	0.307	39.8	3.19

REFERENCIA: Raymond Wynkoop y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Progr.*, *46*, *300* (1950).

dir los puntos con el método de los cuadrados medios mínimos. Esto requiere que la **Ec.** (2-33) se escriba en forma logarítmica,

$$\ln (k_1)_p = \ln A - \frac{E_p}{R_g}\frac{1}{T} \tag{B}$$

Si (T_i, k_i) representa uno de los puntos n de los datos, los valores de A y . E_p/R_g que describen la aproximación con cuadrados medios mínimos son

Fig. 2-2 Gráfica de la ecuación de Arrhenius para la hidrogenación del etileno.

$$-\frac{E_p}{R_g} = \frac{n\sum_{i=1}^{n}(\ln k_i)(1/T_i) - \left(\sum_{i=1}^{n} 1/T_i\right)\sum_{i=1}^{n} \ln k_i}{n\sum_{i=1}^{n}(1/T_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} 1/T_i\right)^2} \tag{C}$$

$$\ln A = \frac{\sum \ln k_i \sum (1/T_i)^2 - \sum 1/T_i \sum (1/T_i \ln k_i)}{n\sum (1/T_i)^2 - (\sum 1/T_i)^2} \tag{D}$$

Efectuando las sumas indicadas para todos los puntos de los datos, usando los valores de k_i y T_i de la Tabla 2-1, se obtiene

$$-\frac{E_p}{R_g} = -6{,}460$$

$$E_p = 6\,460 R_g = 12{,}800 \text{ cal/mol}$$

Un método más rápido, aunque menos exacto, consiste en trazar visual. mente una línea a través de los datos graficados en forma de la $\ln (k_1)_p$ en función de $1/T$, medir. la pendiente, y multiplicar por R_g para obtener la energía de activación. Nótese que es posible obtener un valor aproximado de E a partir de datos a dos temperaturas.

(6) Para reacciones gaseosas, la ecuación de velocidad puede expresarse en términos de concentraciones o presiones. La Ec. (A) es la forma en términos de presiones para este ejemplo. La velocidad en base a las concentraciones es

$$r = (k_1)_C C_{H_2}$$

Expresando $(k_1)_p$ en la forma de Arrhenius y diferenciando se obtiene

$$(k_1)_C = A_C e^{-E_C/R_g T}$$

Y

$$\frac{d[\ln (k_1)_C]}{d(1/T)} = -\frac{E_C}{R_g} \qquad \text{(E)}$$

Esto puede relacionarse a la Ec. (A) observando que la concentración de H_2 para una mezcla de gases ideales es

$$C_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{R_g T}$$

Entonces

$$r = \frac{(k_1)_C}{R_g T} p_{H_2} \qquad \text{(F)}$$

La comparación de las Ecs. (A) y (F) nos proporciona la relación entre las dos constantes de velocidad,

$$(k_1)_C = (k_1)_p R_g T \qquad \text{(G)}$$

Diferenciando la forma logarítmica de la Ec. (G) y usando las Ecs. (B) y (E) se obtiene

$$\frac{d[\ln (k_1)_C]}{d(1/T)} = \frac{d[\ln (k_1)_p]}{d(1/T)} + \frac{d(\ln T)}{d(1/T)}$$

$$-\frac{E_C}{R_g} = -\frac{E_p}{R_g} - T$$

o

$$E_C = E_p + R_g T \qquad \text{(H)}$$

Por tanto, la energía de activación depende, en principio, de que la ecuación de velocidad esté expresada en términos de concentraciones o de presiones parciales. Ademas, la diferencia entre E_C y E_p depende de la temperatura. En la practica, esta diferencia es muy poco significativa. En este ejemplo, a la temperatura de 77 °C,

$$E_C - E_p = 2(350 \text{ K}) = 700 \text{ cal/mol g}$$

Esta diferencia de 6% es demasiado pequeña para poder discernirse en base a las mediciones de velocidad con la precisión que generalmente se obtiene.

En este ejemplo se usaron unidades métricas (sistema cgs). En los capítulos subsiguientes emplearemos estas unidades y otras muy comunes, las del sistema inglés. Sin embargo, también se incluyen ilustraciones en unidades SI. Resulta útil recordar la conversión de algunas de las cantidades cinéticas más comunes. En el SI, la energía se expresa en (J) o kilojoules (kJ). Por tanto, la energía de activación del Ej. 2-1 puede expresarse como

$$(E_p)_{SI} = 12\ 800(4.186\ \text{J/cal}) = 53\ 600\ \text{J/mol} \quad \text{o } 53\ 600\ \text{kJ/kg mol}$$

Nótese que la constante de los gases R_g en unidades SI es

$$(R_g)_{SI} = 1.985\ \frac{\text{cal}}{(\text{mol})(\text{K})}(4.186\ \text{J/cal})$$

$$= 8.314\ \text{J/(mol)(K)}$$

Las constantes de velocidad de primer orden en $(s)^{-1}$ son iguales en los sistemas cgs o SI. Las constantes de velocidad de orden n tienen unidades de $(\text{tiempo})^{-1}(\text{conc})^{1-n}$. Por tanto, para una reacción de segundo orden, k_2 en $\text{cm}^3/(\text{mol})(\text{s})$ debe multiplicarse por $(10^{-6}\ \text{m}^3/\text{cm}^3)(10^3\ \text{mol/mol k})$ o 10^{-3} para convertir a k_2 en $\text{m}^3/(\text{mol k})(\text{s})$.

2-6 Predicción de velocidades de reacción-Teorías de la cinética

Si el factor de frecuencia A y la energía E pudieran evaluarse a partir de propiedades moleculares de las especies reaccionantes, se contaría con un método para ***predecir*** velocidades de reacción para las etapas elementales. No se requerirían experimentos cinéticos. La ciencia de la cinética todavía no se ha desarrollado hasta este nivel. Sin embargo, resulta útil resumir brevemente el estado de las teorías para predecir velocidades.

Una forma elemental de la teoría cinética de los gases inspiró la teoría de las ***colisiones.*** Bajo este punto de vista, la reacción se verifica cuando la colisión de las moléculas reaccionantes desprende suficiente energía para proporcionar la energía de activación necesaria,[10] esto es, para superar el nivel de energía que se muestra en la Fig. 2-1. Esta idea condujo a una expresión de velocidad basada en la frecuencia de las colisiones moleculares y la fracción de colisiones que desprenden la energía mínima requerida.

Ejemplo 2-2. Use la teoría de las colisiones como estimación de la velocidad específica de reacción para la descomposición del yoduro de hidrógeno, $2HI \rightarrow I_2 + H_2$. Supongamos que el diámetro de colisiones σ es 3.5 Å (3.5×10^{-8} cm), y utilice la energía de activación a 44 000 cal/mol g determinada experimentalmente por Bodenstein.[11] Evalúe también el factor de frecuencia.

---

[10] M. Polanyi, Z. *Elektrochem 26, 48* (1920).

[11] M. Bodenstein, Z. *Physik Chem.,* **100, 68** (1922).

SOLUCIÓN: De acuerdo con la teoría de las colisiones, la velocidad de la reacción $A + B \rightarrow$ productos esta dada por

$$r = C_A C_B \sigma_{AB}^2 \left(8\pi R_g T \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}\right)^{1/2} e^{-E/R_g T} \tag{2-34}$$

donde M_A y M_B son los pesos moleculares de A y B y σ_{AB} es el diámetro de colisión. La cantidad exponencial representa la fracción de colisiones que liberan una energía igual a E o mayor. La cantidad preexponencial es la velocidad de colisiones por cm^3 de mezcla reaccionante cuando las concentraciones están dadas en mol/cm^3.

Para la reacción 2HI $\rightarrow$ 1, + H_2

$$M_A = M_B = M_{HI} = 128$$

Las otras cantidades numéricas requeridas son

$$R_g = k_B n = (1.38 \times 10^{-16})(6.02 \times 10^{23})$$
$$= 8.30 \times 10' \text{ ergs/(K)(mol g)} \quad \text{o } 1.98 \text{ cal/(mol g)(K)}$$
$$\sigma_{AB} = 3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$
$$E = 44000 \text{ cal/mol g}$$
$$T = 273 + 321.4 = 594.6 \text{ K}$$

Sustituyendo estos valores en la Ec. (2-34)

$$k = (3.5 \times 10^{-8})^2 \left[8\pi(8{:}30 \times 10^7)594.6\left(\frac{2}{128}\right)\right]^{1/2} e^{-44.000/R_g T}$$
$$= 1.70 \times 10^{-10} e^{-37.4} \quad \text{cm}^3\text{(molécula)(s)}$$

Para convertir este resultado a las unidades de $cm^3/(mol\ g)(s)$ es necesario multiplicar por el número de Avogadro, 6.02×10^{23} moléculas/mol:

$$k = 6.02 \times 10^{23} \times 1.70 \times 10^{-10} e^{-37.4}$$
$$= 1.02 \times 10^{14} e^{-37.4} = 5.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{/(mol g)(s)} \tag{A}$$

Tal como veremos en el Ej. 2-7, la constante de velocidad a partir de los datos de Kistiakowsky es 2.0×10^{-3} $cm^3/(mol\ g)(s)$. Para reacciones en las que participan moléculas más complejas, las velocidades experimentales suelen ser muy inferiores a las que predice la teoría.

La comparación de la forma de la Ec. (A) y la expresión de Arrhenius muestra que el factor de frecuencia es

$$A = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^3\text{/(mol g)(s)}$$

Se ha determinado que la teoría de las colisiones produce resultados que concuerdan bien con datos experimentales para diversas reacciones bimoleculares gaseosas. La descomposición del yoduro de hidrógeno considerada en el Ej. 2-2 ilustra este caso. Esta teoría también es satisfactoria para varias reacciones en solución a base de iones simples. Sin embargo, en muchos otros casos, las velocidades que se predicen con este método son muy altas. Las predicciones de factores de frecuencia están situadas en un intervalo estrecho de 10^{12} a 10^{14}, mientras que los valores medidos pueden ser de varios órdenes de magnitud menores. Parece ser que la desviación aumenta con la complejidad de las moléculas reaccionantes. (Ademas, es difícil racionalizar las descomposiciones moleculares con la teoría de las colisiones.)

Empezando aproximadamente en 1930, Eyring, Polanyi y cols., aplicaron los principios de la mecánica cuántica a este problema, y el resultado se conoce como ***teoría del complejo activado o teoría del estado de transición.***[12] De acuerdo con esta teoría, todavía se supone que la reacción se verifica como resultado de colisiones entre las moléculas reaccionantes, pero se examina con mas detalle lo que sucede después de la colisión. Este examen se basa en el concepto de que las moléculas poseen niveles de energía vibracionales, rotacionales y translacionales.

El postulado esencial de esta teoría consiste en la formación de un complejo activado (o estado de transición) a partir del reactante, y que este complejo se descompone posteriormente para formar los productos. Se supone que el complejo activado está en equilibrio termodinámico con los reactantes. Entonces, la etapa que controla la velocidad es la descomposición del complejo activado. Este concepto de una etapa de activación en equilibrio, seguida de una lenta descomposición, es equivalente a suponer un desfasamiento entre la activación y la descomposición para finalizar en los productos de la reacción. Esta es la respuesta al problema propuesto por la teoría con respecto a por qué no todas las colisiones son efectivas en cuanto a producir una reacción.

Estas ideas pueden ilustrarse con una reacción simple entre A y B para formar un producto C. Si el complejo activado se designa por $(AB)^*$, el proceso total puede escribirse como sigue:

$$A + B \rightleftharpoons (AB)^* \rightarrow C$$

Puesto que se supone que la primera etapa esta en equilibrio, la concentración de $(AB)^*$ es la que está determinada por la constante de equilibrio. Entonces, la velocidad de la reacción total es igual al producto de la frecuencia de descomposición del complejo y su concentración de equilibrio, o

$$r = \nu C_{AB^*} \text{ moléculas/(s)(cm}^3\text{)} \tag{2-35}$$

donde ν está en unidades (por segundo) y la concentración C_{AB^*} está en moléculas por centímetro cúbico.

Usando los principios termodinámicos para expresar C_{AB^*} en términos de C_A y C_B, así como la mecánica cuántica para evaluar la frecuencia de descomposición ν, la velocidad esta dada por

[12] Samuel Glasstone, K. J. Laidler, y Henry Eyring, "The Theory of Rate Processes," McGraw-Hill Book Company, New York, 1941.

$$r = \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{C^\circ \gamma_{AB}} (e^{-\Delta F^*/R_g T}) C_A C_B \tag{2-36}$$

donde k_B = constante de Boltzmann, 1.380 x 10^{-16} erg/K(1.38 x 10^{-23} J/K)
h = constante de Planck, 6.024 x 10^{-27} erg(s)[6.024 x 10^{-34} J(s)]
C^0 = concentración de estado normal usada para definir el coeficiente de actividad γ; esto es,

$$a_i = \gamma_i C_i / C_i^\circ$$

Por lo que la velocidad especifica de reacción es

$$k = \frac{k_B T}{hC^\circ}\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}\right) e^{-\Delta F^*/R_g T} = \frac{k_B T}{hC^\circ}\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}\right) e^{\Delta S^*/R_g - \Delta H^*/R_g T} \tag{2-37}$$

Esta última forma toma en cuenta la relación termodinámica AF = AH — TAS.

La comparación de la Ec. (2-37) con la ecuación de Arrhenius muestra que

$$A = \frac{k_B T}{hC^\circ}\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}\right) e^{\Delta S^*/R_g} \tag{2-38}$$

$$E = \Delta H^* \tag{2-39}$$

Estas dos relaciones son las predicciones de la teoría del complejo activado para el factor de frecuencia y la energía de activación.

La teoría de las colisiones, esto es, la Ec. (2-34) no ofrece un método para calcular la energía de activación. La teoría del complejo activado sugiere que *E es* el cambio de entalpía para la formación del complejo activado a partir de los reactantes, es decir, la Ec. (2-39). Para predecir esta entalpía debemos conocer exactamente la identidad del complejo activado, esto es, tenemos que conocer su estructura. Aun así, la predicción de la entalpía a partir de datos de estructura molecular por medio de mecánica estadística, es una operación con incertidumbres, a menos que se trate de las moléculas más simples. Eckert y Boudart[13] han ilustrado el procedimiento de calculo para la reacción de la descomposición del yoduro de hidrógeno. Si las mediciones experimentales proporcionan un valor de la energía de activación, solamente se necesita la teoría para estimar el factor de frecuencia a partir de la Ec. (2-38). Nuevamente se requiere conocer la estructura del complejo activado, esta vez para calcular la entropía de activación, AS. *

Las incertidumbres con respecto a la estructura del complejo activado, y las suposiciones involucradas en el calculo de sus propiedades termodinámicas limitan seriamente el valor practico de la teoría. Sin embargo, sí suministra una interpretación cualitativa de la forma en que reaccionan las moléculas y proporciona un cierto grado de garantía para las expresiones empíricas de velocidad deducidas de los datos experimentales. Es sumamente difícil evaluar el efecto de la temperatura sobre el factor de frecuencia en base a mediciones de velocidad. Esto se debe a que la fuerte

[13] C. A. Eckert y M. Boudart, *Chem. Eng. Sci.* **18,** 144 (1963).

función exponencial en la ecuación de Arrhenius enmascara en forma efectiva la dependencia de A con respecto a la temperatura. La Ec. (2-38) sugiere que A es proporcional a T, la teoría de las colisiones indica una dependencia con respecto a $T^{1/2}$ [Ec. (2-34)], y la expresión de Arrhenius [Ec. (2-16)] implica que A no es afectada por la temperatura. Normalmente es imposible medir velocidades de reacción con suficiente sensibilidad para evaluar estas diferencias.

En la Ec. (2-35) se supone que la velocidad es proporcional a la concentración del complejo activado. Del mismo modo, en la teoría de las colisiones, Ec. (2-34), se supone tácitamente que la concentración determina la frecuencia de las colisiones y la velocidad. Sin embargo, si se consideraran los resultados de la termodinámica, se podría suponer que la velocidad es proporcional a la actividad. Si la actividad reemplazara a la concentración en la Ec. (2-35), no se necesitaría el coeficiente de actividad del complejo activado. Entonces, la expresión final para la constante de velocidad sería:

$$k = \frac{k_B T}{h} \gamma_A \gamma_B e^{\Delta S^*/R_g - \Delta H^*/R_g T} \qquad (2\text{-}40)$$

en vez de la Ec. (2-37). Puesto que el coeficiente de actividad es una función de la presión, los valores de k que se predicen en base a las dos ecuaciones varían ampliamente con la presión.

Eckert y Boudart[14] analizaron datos de velocidad para la descomposición del I-II siguiendo este procedimiento. Sus resultados eran más compatibles con la Ec. (2-37), lo que sugiere que la velocidad es proporcional a la *concentración* del complejo activado. En este libro, la ecuación de velocidad se escribirá en términos de concentraciones.

Se recomienda consultar los libros de Benson y Laidler[15] para una discusión detallada del estado actual de las teorías predictivas y la correlación de métodos y estimación de constantes de velocidad.

2-7 Constantes de velocidad y de equilibrio

Se ha mencionado que para cualquier reacción elemental, la constante de equilibrio K es igual a la relación de las constantes de velocidad directa e inversa, Ec. (2-15). Esto se deduce del ***principio de la reversibilidad microscópica***[16] que enuncia que, en el equilibrio, las velocidades de las direcciones directa e inversa son iguales; esto es, la velocidad ***neta*** es cero. Se presenta entonces la interrogante de que la relación de las constantes de velocidad directa e inversa sea o no igual a la constante de equilibrio para un proceso no elemental. Considérese la reacción total

$$A \rightleftharpoons C \qquad (A)$$

[14] Ibid.
[15] S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics," 2a. Ed., John Wiley, New York, 1976.
[16] K. J. Laidler, "Theories of Chemical Reaction Rates," McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.

que se verifica por medio de la siguiente secuencia de etapas elementales:

$$1.\quad A \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{B}$$

$$2.\quad B \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C \tag{C}$$

Si el sistema está en equilibrio completo, esto es, en equilibrio con respecto a las reacciones 1 y 2, podemos escribir que

$$K = \left(\frac{C_C}{C_A}\right)_{eq} \tag{D}$$

donde K es la constante de equilibrio para la reacción total, Ec. (A). Aplicando el principio de reversibilidad microscópica a las reacciones **elementales** (B) y (C),

$$\left(\frac{C_B}{C_A}\right)_{eq} = \frac{k_1}{k_1'} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{C_C}{C_B}\right)_{eq} = \frac{k_2}{k_2'}$$

En base a estas expresiones,

$$\left(\frac{C_C}{C_A}\right)_{eq} = \frac{k_2}{k_2'}\frac{k_1}{k_1'} \tag{E}$$

La comparación de las Ecs. (D) y (E) produce la siguiente expresión

$$K = \frac{k_2}{k_2'}\frac{k_1}{k_1'} \tag{F}$$

La Ec. (F) es la relación correcta entre las constantes de equilibrio y de velocidad y no la Ec. (2-15). Esto puede demostrarse de la siguiente manera. Al establecerse el equilibrio completo, la concentración del intermediario B es constante. Por tanto, podemos escribir que

$$\frac{dC_B}{dt} = 0 = k_1 C_A - k_1' C_B - k_2 C_B + k_2' C_C$$

o bien

$$C_B = \frac{k_1 C_A + k_2' C_C}{k_1' + k_2} \tag{G}$$

La expresión apropiada para la velocidad de desaparición de A es

$$\mathbf{r} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_1' C_B \tag{H}$$

Introduciendo la Ec. (G) para C_B,

$$r = k_1 C_A - \frac{k_1'(k_1 C_A + k_2' C_C)}{k_1' + k_2}$$

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2} C_A - \frac{k_1' k_2'}{k_1' + k_2} C_C \qquad \text{(I)}$$

Esta ecuación satisface el requerimiento de que en el equilibrio (r = 0), K está dada por la Ec. (F). Sin embargo, supóngase que llevamos a cabo mediciones para la velocidad de desaparición de A empezando solamente con A, por lo que no están presentes B y C -condición de no equilibrio-. Entonces, la velocidad está dada por

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

Estos experimentos determinan k_1. De manera similar, si se llevaran a cabo mediciones con C puro solamente, se obtendría k_2'. No es correcto usar estos resultados de no equilibrio escribiendo una expresión para la velocidad neta de desaparición de A tal como

$$r = -\frac{dC_A}{dt} \neq k_1 C_A - k_2' C_C \qquad \text{(J)}$$

Análogamente, esta expresión no se puede aplicar en el equilibrio (r = 0) para escribir

$$K = \left(\frac{C_C}{C_A}\right)_{eq} \neq \frac{k_1}{k_2'} \qquad \text{(K)}$$

Se concluye que la relación de las constantes de velocidad directa e inversa solamente es igual a K para una reacción no elemental cuando las constantes de velocidad se evalúan en condiciones cercanas a las de equilibrio. Además, dichas constantes de velocidad no serán iguales a los valores de k para las etapas individuales, sino en combinaciones de constantes de velocidad, tal como lo ilustra la Ec. (1). La falla de la Ec. (K) concuerda con el hecho de que los órdenes de una reacción [a, β en la Ec. (2-9)] no son necesariamente iguales a los números estequiométricos, ν_i.

2-8 Reacciones en cadena

Se ha demostrado que varios tipos importantes de reacciones industriales, tales como el cracking de hidrocarburos y la fotocloración, consisten en una serie de etapas elementales en las que hay uno o más intermediarios activos que se están regenerando continuamente. Esta regeneración hace que estos sistemas sean de tipo diferente a todas las secuencias de etapas elementales que hemos estudiado hasta ahora. La primera etapa de una reacción en cadena es la formación de un intermediario activo,

que puede ser un átomo o un radical libre. Puesto que este proceso requiere la ruptura de un enlace de una molécula estable, generalmente se necesita una energía considerable (por ejemplo, unas 35 kcal/mol para la disociación del Cl,). Como resultado, la energía de activación es alta y la velocidad de la etapa de iniciación es baja. Para incrementar la velocidad de iniciación se puede aumentar la temperatura o usar una fuente externa de energía, tal como la energía radiante (iniciación fotoquímica). La iniciación va seguida de las etapas de propagación en las que se forma el producto y se regenera el átomo o radical libre. Las velocidades de las etapas de propagación suelen ser altas, pues participan átomos o radicales muy reactivos. La energía de activación de estos procesos es baja. La velocidad de formación del producto puede ser muy alta aun cuando la de iniciación sea baja. Esto se debe a que, una vez que se genera un átomo o un radical libre, éste puede producir muchas moléculas del producto estable por medio de las etapas de propagación. Esto explica los altos rendimientos cuánticos de muchos procesos fotoquímicos. Una de las evidencias que sugiere la posibilidad de un mecanismo en cadena es la existencia de un periodo de inducción. Esto es causado por la necesidad de eliminar pequeñas cantidades de sustancias que actúan para eliminar radicales libres o átomos. La velocidad sera de cero durante el periodo de tiempo en el que estas sustancias, que casi siempre son impurezas como el oxígeno, se consumen para producir los radicales libres. Otra de las evidencias de un mecanismo en cadena es la existencia de velocidades muy altas (por ejemplo, explosivas) cuando se generan dos o más radicales libres por cada radical consumido. La velocidad de las reacciones en cadena esta limitada por la extracción del intermediario activo en la tercera etapa del mecanismo -reacciones de terminación-. Los tres tipos de etapas elementales (iniciación, propagación y terminación) determinan la velocidad neta de formación de productos. Puesto que los átomos o radicales libres son muy reactivos, la hipótesis del estado estacionario (Sec. 2-4) resulta una buena aproximación. Aplicada a cada intermediario activo, esta aproximación permite expresar la velocidad en términos de concentraciones de especies estables. Considérese como ilustración la cloración del propano (PrH). La evidencia experimental sugiere la siguiente secuencia:

iniciación

$$Cl^* \xrightarrow{k_1} 2Cl$$

Propagación

$$Cl + PrH \xrightarrow{k_2} Pr + HCl$$

$$Pr + Cl, \xrightarrow{k_3} PrCl + Cl$$

Terminación

$$\left.\begin{aligned} Cl + Cl &\xrightarrow{k_4} Cl_2 \\ Cl + Pr &\xrightarrow{k_5} PrCl \end{aligned}\right\} \text{homogéneas}$$

$$\left.\begin{array}{ll} Cl + W \xrightarrow{k_6} & \text{producto final} \\ Pr + W \xrightarrow{k_7} & \text{producto final} \end{array}\right\} \text{heterogéneas}$$

En la etapa de iniciación, los átomos de cloro activados pueden obtenerse por medio de colisiones intermoleculares de moléculas calentadas a temperaturas elevadas (activación térmica). Por otra parte, la molécula de cloro puede absorber energía radiante de la longitud de onda apropiada para disociarse (activación fotoquímica). Las etapas de propagación son por lo general reacciones que forman productos (cloruro de propilo, PrCl y HCI) y también regeneran átomos de cloro. El Pr y el Cl son ***portadores de cadena.*** Solamente se necesita una pequeña cantidad de iniciación para empezar la cadena y lograr velocidades altas de formación de productos. Sólo se requiere una pequeña cantidad de iniciación para iniciar la cadena y obtenerse grandes velocidades de formación de producto. Tal como lo muestran las reacciones, la terminación puede ser homogénea (verificándose por colisiones intermoleculares) o heterogénea (verificándose por colisiones con la pared *W* del reactor).

Cuando las etapas de propagación producen ***dos*** portadores de cadena por cada uno que se consume, el radical extra puede causar mayor propagación o puede destruirse mediante el proceso de terminación. Si no se destruye, el aumento de propagación (y de formación de productos) tiende a ser infinito, lo que resulta en una explosión. La oxidación del hidrógeno constituye un ejemplo. Después de que la iniciación produce H, éste puede reaccionar con el O_2 formando ***dos*** portadores de cadena, OH y 0. Ambos portadores de cadena se propagan para formar el producto y regenerarse. De esta forma, la secuencia de reacciones es

$$\left.\begin{array}{ll} 1. & H + O_2 \rightarrow OH + O \\ 2. & OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \\ 3. & O + H_2 \rightarrow OH + H \end{array}\right\} \text{propagación}$$

A las reacciones del Tipo 1 se les llama ***etapas de ramificación en cadena.***

La polimerización no se verifica por medio de una secuencia normal de reacciones en cadena, pues no se regenera el reactante activado. No existe un portador de cadena. Sin embargo, el proceso total puede analizarse en muchos casos como una combinación de etapas de iniciación, propagación y terminación. Por ejemplo, supóngase que P_r representa un polímero reactivo que contiene r moléculas de monómero, y que M_{r+n} representa un polímero inactivo de $r + n$ moléculas de monómero. El proceso de polimerización puede describirse mediante las siguientes reacciones, en las cuales Mes la alimentación de monómero y P_1 es una forma activada de dicho monómero:

Iniciación

$$M \rightarrow P_1$$

Propagación

$$M + P_1 \rightarrow P_2$$

$$M + P_2 \rightarrow P_3$$

$$M + P_{r-1} \rightarrow P_r$$

Terminación

$$P_r + P_n \rightarrow M_{n+r}$$

$$P_{r-1} + P_n \rightarrow M_{r-1+n}$$

Los problemas cinéticos de interés en las reacciones en cadena, al igual que en todos los sistemas complejos, consisten en predecir la conversión de cada producto y la distribución de los mismos en función del tiempo, a partir de las ecuaciones de velocidad de las reacciones individuales, o en decidir cuáles son las reacciones involucradas y evaluar sus constantes de velocidad, a partir de datos experimentales referentes a la conversión y a la distribución de los productos. Estos métodos se ilustran con una reacción fotoquímica en el Ej. 2-3. La polimerización se discutirá con mayor detalle en el Cap. 4, después de haber considerado el funcionamiento de reactores.

Ejemplo 2-3. Las mediciones experimentales para la fotocloración de propano a 25 °C y 1 atm, muestran que la velocidad de consumo de Cl_2 es independiente del propano, de segundo orden con respecto al cloro y de primer orden con respecto a la intensidad lumínica.[17] Suponiendo que la etapa de terminación que controla sea la terminación heterogénea de radicales propilo, demuestre que la descripción de etapas elementales que se discutió para la cloración del propano, explica satisfactoriamente los datos experimentales.

SOLUCIÓN. Si h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación, la reacción de iniciación para una activación fotoquímica puede escribirse como

$$Cl, + hv \rightarrow 2Cl$$

La velocidad de formación de átomos de Cl depende de la velocidad volumétrica de absorción de energía radiante, Ia, de acuerdo a la expresión

$$\mathbf{r}_i = 2\phi_i Ia \qquad \text{(A)}$$

donde ϕ_i es el rendimiento cuántico de la etapa de iniciación.‘* La velocidad de absorción de energía es igual a la intensidad de la radiación, Z, multiplicada por la absortividad α y la concentración de cloro, por lo que la Ec. (A) se transforma en

$$\mathbf{r}_i = 2\phi_i \alpha C_{Cl_2} I = 2k_1 C_{Cl_2} I$$

donde la constante de velocidad equivalente para la etapa de iniciación es $k_1 = \phi_i\alpha$. Supóngase que las concentraciones de los intermediarios llegan **rápidamen-**

[17] A. E. Cassano y J. M. Smith, *AIChE J.*, **12**, 1124 (1966).

[18] El rendimiento cuántico es el número de moléculas formadas por cada cuanto de energia absorbida. Para una etapa primaria, ϕ tiende a infinito. Nótese que el coeficiente 2 de la Ec. (A) toma en consideración la formación de dos átomos de cloro por cada molécula de Cl_2.

te a valores constantes bajos; esto es, que la hipótesis del estado estacionario es válida:

$$\frac{dC_{Pr}}{dt} = \frac{dC_{Cl}}{dt} = 0 \qquad \text{(B)}$$

Podemos escribir dos ecuaciones independientes a partir de la Ec. (B),[19] una para Pr y otra para Cl, usando las etapas elementales descritas en la Pág. 58.

$$\frac{dC_{Pr}}{dt} = 0 = k_2 C_{Cl} C_{PrH} - k_3 C_{Pr} C_{Cl_2} - k_7 C_{Pr}$$

$$\frac{dC_{Cl}}{dt} = 0 = 2\phi_i \alpha C_{Cl_2} I - k_2 C_{Cl} C_{PrH} + k_3 C_{Pr} C_{Cl_2}$$

Sumando estas dos expresiones se obtiene C_{Pr} en términos de las concentraciones de especies estables y de las constantes de velocidad,

$$C_{Pr} = \frac{2\phi_i \alpha C_{Cl_2} I}{k_7} \qquad \text{(C)}$$

La velocidad de consumo de Cl, o de formación de cloruro de propilo se obtiene de la segunda reacción de propagación. De esta forma[20]

$$-\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = k_3 C_{Pr} C_{Cl_2} \qquad \text{(D)}$$

Usando la Ec. (C) en la Ec. (D) se obtiene

$$-\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = \frac{2k_3 \phi_i}{k_7} \alpha C_{Cl_2}^2 I = \frac{2k_3 k_1}{k_7} C_{Cl_2}^2 I \qquad \text{(E)}$$

Este es el resultado deseado, que da la velocidad como segundo orden con respecto al cloro y de primer orden con respecto a la intensidad de la luz. Al seleccionar diversas etapas de terminación como reacciones controladoras, podemos obtener diferentes expresiones para $-dC_{Cl_2}/dt$, entre las cuales aparecen los términos C_{Pr}, C_{Cl_2} e Z a otras potencias. La comparación de los resultados con las velocidades determinadas experimentalmente, nos permite seleccionar la mejor forma para la ecuación de velocidad, y evaluar el cociente de las constantes de velocidad; por ejemplo, k_3k_1/k_7 en la Ec. (E). Por lo general, los valores individuales de k no se pueden establecer en base a mediciones de especies estables.

No se han mencionado los efectos de la longitud de onda, de la medición de la intensidad lumínica y de otras complicaciones de los estudios fotoquímicos. Estos problemas y otros similares pueden estudiarse en la bibliografía.[21]

---

[19] Para escribir estas expresiones solamente se necesita una etapa de terminación en la que esté involucrada k_7, pues se supone que controla el proceso de terminación.

[20] Puesto que las etapas de propagación son rápidas con respecto a la iniciación, el cloro consumido por la reacción de iniciación puede ignorarse.

[21] J. G. Calvert y J. N. Pitts, Jr., "Photochemistry," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

EVALUACION DE ECUACIONES DE VELOCIDAD A PARTIR DE DATOS DE LABORATORIO

El ingeniero químico necesita una ecuación numérica para la velocidad intrínseca y poder diseñar un reactor a escala comercial. Con respecto a la Ec. (2-17), necesita conocer la forma de la función de concentración, incluyendo los valores numéricos para las constantes de dicha función, y un valor para la energía de activación.[22] En la Sec. 2-5 se consideró el método para evaluar *E*, por lo que en esta sección sólo nos interesan los sistemas isotérmicos. Por lo general, la información disponible son los datos a escala de laboratorio de concentraciones en función del tiempo. A partir de esta información es necesario determinar la expresión de la Ec. (2-9) que mejor concuerde con los datos disponibles. Esto casi siempre requiere un procedimiento de prueba y error, comparando diversas ecuaciones de velocidad propuestas con los datos. Puesto que es probable que la reacción sea una combinación de varios procesos elementales, los datos adicionales auxiliares pueden ser muy útiles para la primera tarea de postular expresiones de velocidad. Este tipo de información incluye la identificación de los intermediarios y el conocimiento de las ecuaciones de velocidad que se sabe que concuerdan con los datos para otros ejemplos del mismo tipo de reacción. Las discusiones de las secciones anteriores proporcionan una base para postular la forma de la ecuación de velocidad a partir del mecanismo. Sin embargo, el problema de determinar una función de concentración apropiada es diferente y mucho mas simple que el establecimiento de un mecanismo para la reacción. Toda lo que el ingeniero químico requiere es una ecuación de la velocidad que sea exacta en el intervalo de condiciones que se espera prevalecerá en el reactor a escala comercial. Aunque resulta útil conocer el mecanismo, ello no es un requisito para el diseño de reactores. Por otra parte, una ecuación de velocidad satisfactoria no siempre proporciona suficiente información para establecer el mecanismo de la reacción.

En la siguiente discusión se supone que los datos cinéticos son reproducibles y precisos. Existen varios procedimientos de laboratorio para detectar el curso de una reacción. Hill[23] ha resumido muchos de estos procedimientos listando los requerimientos para obtener datos adecuados. Recuérdese que en todos los casos de este capítulo, el estudio está limitado a *reacciones homogéneaspor lotes a volumen constante.*

La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas puede llevarse a cabo de dos maneras:

1. El ***método de integración,*** que consiste en 'comparar las concentraciones observada y estimada en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de C_i en función de t. En las siguientes secciones se resumen estas integraciones para reacciones irreversibles, reversibles y complejas.

---

[22] La Ec. (2-17) es aplicable a una sola reacción irreversible. Las reacciones complejas reversibles requieren información similar. En las Secs. 2-10 y 2-11 se incluyen algunos ejemplos de este tipo.

[23] C. G. Hill, Jr., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design," John Wiley and Sons, New York, 1977.

2. El ***método diferencial*** requiere una diferenciación de los datos experimentales de C_i en función de t, para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta.

Ambos métodos se ilustran en algunos de los Ejs. (2-4 a 2-6) que siguen. Además, se explican algunas de las técnicas experimentales (por ejemplo, los métodos de ***velocidad inicial y*** de ***vida media)*** que se usan en la cinética. Posteriormente se considera la integración de las ecuaciones simples de velocidad en preparación para el uso del método de integración.

2.9 Ecuaciones concentración-tiempo para una sola reacción irreversible

Orden cero. El orden cero que significa la velocidad es independiente de la concentración, puede presentarse en dos situaciones: cuando la velocidad es intrínsecamente independiente de la concentración y cuando la especie es de tal manera abundante que su concentracion es prácticamente constante durante la reacción. En este último caso, es imposible detectar la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración, y prevalece un orden cero aparente. De esta forma, en la oxidación del NO a NO_2 en presencia de un gran exceso de O_2, la velocidad es de orden cero con respecto al O_2.

Para una reacción de orden cero a densidad constante, la Ec. (2-0) se transforma en

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 \tag{2-41}$$

Integrando desde una condición inicial $C_A = C_{A0}$ se obtiene

$$C_A - C_{A0} = -k_0 t \tag{2-42}$$

Este resultado muestra que la característica distintiva de una reacción de orden cero consiste en que la concentración del reactante disminuye linealmente con el tiempo. Es difícil citar una reacción homogénea que sea intrínsecamente de orden cero, aunque muchas reacciones son aparentemente de orden cero cuando la concentración de la especie es alta. Sin embargo, en algunas reacciones heterogéneas donde la fase sólida actúa como catalizador, la velocidad es de orden cero. Un ejemplo es la descomposición del NH, sobre superficies de platino y tungsteno.[24]

La Ec. (2-42) puede usarse con mediciones de concentracion en funcibn del tiempo, para determinar si la reacción es de orden cero y evaluar k. Si participan dos reactantes, A y B, se pueden efectuar experimentos con A estando en gran exceso, de tal manera que la ecuación de velocidad sea independiente de C_A. Se procede entonces a variar la concentración de B para determinar el orden con respecto a este reactante. Este procedimiento sirve para cancelar el efecto de la concentracion de uno de los reactantes y poder estudiar el de otro.

Puede resultar mas simple medir el tiempo de desaparición de una cierta fracción del reactante que obtener datos de concentración en funcibn del tiempo. El mé-

[24] C. N. Hinshelwood y R. E. Burk, *J. Chem. Soc.*, 127, 1051, 1114 (1925).

todo más común consiste en determinar el tiempo requerido para que desaparezca la mitad del reactante. Definiendo esta vida media como $t_{1/2}$, de la Ec. (2-42) se obtiene que

$$\tfrac{1}{2}C_{A_0} - C_{A_0} = k_0\, t_{1/2}$$

o

$$t_{1/2} = \frac{C_{A_0}}{2k_0} \tag{2-43}$$

Los datos de vidas medias pueden emplearse con la Ec. (2-43) para evaluar k_0 como otra alternativa a la Ec. (2-42).

Primer orden. La Ec. (2-9) para una velocidad de primer orden es

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \tag{2-44}$$

Si la condición inicial es $C_A = C_{A_0}$, la integración nos da

$$-\ln \frac{C_A}{(C_A)_0} = k_1 t \tag{2-45}$$

Este resultado muestra que la relación lineal entre $\ln C_A/(C_A)_0$ y t sugiere una reacción de primer orden. La vida media está dada por

$$k_1\, t_{1/2} = -\ln \tfrac{1}{2} \tag{2-46}$$

o

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2 \tag{2-47}$$

Las Ecs. (2-45) y (2-47) muestran que la vida media y la fracción de reactante que queda son independientes de la concentración inicial en las reacciones de primer orden.

En los numerosos ejemplos de reacciones homogéneas de primer orden se cuenta la reordenación de ciclopropano a propileno,[25] algunas isomerizaciones cis-trans y la inversibn de la sacarosa.

Segundo orden. Existen dos tipos de reacciones de segundo orden:

Tipo I. $A + A \rightarrow P$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \tag{2-48}$$

Tipo II. $A + B \rightarrow P$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B \tag{2-49}$$

[25] T. S. Chambers y G. B. Kistiokowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 399 (1934).

Para el tipo I, la integración de la Ec. (2-48) nos da

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{(C_A)_0} = k_2 t \tag{2-50}$$

En términos de vida media se transforma en

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 (C_A)_0} \tag{2-51}$$

Nótese que para una reacción de orden cero, $t_{1/2}$ es directamente proporcional a $(C_A)_0$; para una reacción de primer orden es independiente de $(C_A)_0$, y para una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a $(C_A)_0$. Los dos ejemplos más conocidos de reacciones del Tipo I son la descomposición del HI en fase gaseosa y la dimerización del ciclopentadieno en fase gaseosa o en líquida.

Al considerar el Tipo II, examinaremos primero el caso en que el orden y la estequiometría no concuerdan. Es decir, la velocidad es de segundo orden pero reaccionan *a* moles de *A* y b moles de *B* (a y b ≠ 1) de acuerdo a la ecuación:

$$aA + bB \rightarrow \text{productos}$$

Supóngase que al tiempo cero, el número de moles de *A y* de *B* son $(n_A)_0$ y $(n_B)_0$. Introduciendo el grado de verificación de la reacción ξ de la Ec. (2-7), el número de moles en cualquier momento esta dado por

$$n_A = (n_A)_0 - a\xi$$

Y

$$n_B = (n_B)_0 - b\xi$$

Puesto que en este capítulo consideramos que la concentración sólo cambia debido a que cambia el número de moles (esto es, que el volumen es constante), las ecuaciones anteriores pueden escribirse en términos de concentraciones como

$$C_A = (C_A)_0 - \frac{a}{V}\xi; \qquad C_B = (C_B)_0 - \frac{b}{V}\xi \tag{A}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{a}{V}\frac{d\xi}{dt} \tag{B}$$

Sustituyendo estas expresiones en la Ec. (2-49) se obtiene

$$\frac{a}{V}\frac{d\xi}{dt} = k_2\left[(C_A)_0 - \frac{a}{V}\xi\right]\left[(C_B)_0 - \frac{b}{V}\xi\right] \tag{C}$$

Integrando desde $\xi = 0$ hasta $t = 0$, y reemplazando ξ por C_A y C_B por medio de las Ecs. (A) y (B), se obtiene

$$\left[\frac{1}{(C_B)_0 - \frac{b}{a}(C_A)_0}\right] \ln\frac{C_B}{C_A} - \ln\frac{(C_B)_0}{(C_A)_0} = k_2 t \tag{2-52}$$

Puesto que C_B esta relacionada con C_A por medio de las Ecs. (A) y (B), la Ec. (2-52) puede expresarse en términos de C_A únicamente. El resultado es

$$\frac{1}{(C_B)_0 - \frac{b}{a}(C_A)_0} \ln \left\{ \frac{1}{C_A} \left[(C_B)_0 - \frac{b}{a} \{(C_A)_0 - C_A\} \right] \right\} - \ln \frac{(C_B)_0}{(C_A)_0} = k_2 t \qquad (2\text{-}53)$$

Si las concentraciones iniciales guardan una relación estequiométrica, $(C_B)_0 = (b/a)(C_A)_0$, y la Ec. (2-49) se transforma en

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{b}{a} k_2 \left[(C_A)_0 - \frac{a}{V} \xi \right]^2 = \frac{b}{a} k_2 C_A^2 \qquad (2\text{-}54)$$

Esta expresión de velocidad es la misma que la Ec. (2-48) para el Tipo 1, excepto que la constante de velocidad esta multiplicada por b/a. Por analogía con la Ec. (2-50), la solución es

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{(C_A)_0} = \frac{b}{a} k_2 t \qquad (2\text{-}55)$$

Cuando $(C_B)_0 = (C_A)0$ y $a = b = 1$, una reacción de segundo orden de Tipo II es idéntico al Tipo 1 y la solución esta dada por la Ec. (2-50).

Los datos de concentración-tiempo pueden analizarse fácilmente para determinar si se trata de una cinética de segundo orden. Para el Tipo 1 (o el Tipo II con proporciones iniciales de A y B estequiométricas), la Ec. (2-50) indica que los datos deben producir una línea recta al trazar una gráfica de $1/C_A$ en función de t. Para el Tipo II, la Ec. (2-52) muestra que una gráfica de log C_B/C_A en función de t debe ser lineal. En este caso, la pendiente $[C_{B0} - b/a) C_A .] k_2$ será positiva o negativa, dependiendo de los coeficientes estequiométricos a y b y de las concentraciones iniciales.

En el siguiente ejemplo se usan ecuaciones de velocidad de primero y segundo orden para interpretar los datos de un sistema líquido isotérmico de densidad constante.

Las Ecs. (2-42), (2-45), (2-50) y (2-53) corresponden todas ala forma $f(C_i) = kt$. De esta forma, y tal como lo señala Hill,[26] una gráfica de $f(C_i)$ en función de t debe ser una línea recta con una pendiente igual a k. Con datos experimentales de C_i y t se puede determinar el orden correcto por medio de la determinación de cuál es la función de C_i que mejor concuerda con el requerimiento lineal.

Ejemplo 2-4. La reacción en fase líquida entre la trimetilamina y el bromuro de n-propilo ha sido estudiada por Winkler y Hinshelwood[27] mediante la inmersión de tubos de vidrio sellados, conteniendo los reactivos, en un baño de temperatura constante. Los resultados a 139.4 °C se muestran en la Tabla 2-2. Las soluciones iniciales de trimetilamina y bromuro de n-propilo en benceno a una concentración 0.2 molar, se mezclan, se introducen en tubos de gases que luego

[26] Hill, op. cit.

[27] C. A. Winkler y C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1147 (1935).

Tabla 2-2

Corrida	t, min	Conversión, %
1	13	11.2
2	34	25.7
3	59	36.1
4	120	55.2

se sellan y se colocan en un baño a temperatura constante. Después de varios intervalos de tiempo, los tubos se quitan del baño, se enfrían para detener la reacción, y su contenido se analiza. El análisis depende del hecho que el producto, que es una sal cuaternaria de amonio, esté completamente ionizado. Por tanto, la concentración de iones bromuro puede'estimarse mediante una titulación.

A partir de esta información, determine las constantes específicas de reacción de primero y segundo órdenes, k_1 y k_2, suponiendo que la reacción es irreversible dentro del rango cubierto por los datos. Use el método de integración y el de diferenciación y compare los resultados. ¿Qué ecuación de velocidad de reacción se ajusta mejor a los datos experimentales?

SOLUCIÓN: La reacción se puede escribir

$$N(CH_3)_3 + CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow (CH_3)_3(CH_2CH_2CH_3)N^+ + Br^-$$

Para este sistema a volumen constante se pueden aplicar las Ecs. (2-44) y (2-49) para las posibilidades de primero y segundo orden. Si T denota a la trimetilamina y P al bromuro de n-propilo, estas expresiones de velocidad son

$$\mathbf{r} = -\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_T \tag{A}$$

$$\mathbf{r} = -\frac{dC_T}{dt} = k_2 C_T C_P \tag{B}$$

Método de integración. Para el caso de primer orden, la forma integrada de la Ec. (A) es la Ec. (2-45); esto es

$$-\ln \frac{C_T}{(C_T)_0} = k_1 t \tag{C}$$

En el caso de segundo orden los coeficientes estequiométricos son iguales y $(C_T)_0 = (C_P)_0 = 0.1$ molal. Por tanto, la Ec. (B) se reduce a la ecuación de segundo orden de Tipo 1:

$$-\frac{dC_T}{dt} = k_2 C_T^2 \tag{D}$$

La solución integrada es la Ec. (2-50),

$$\left(\frac{1}{C_T} - \frac{1}{(C_T)_0}\right) = k_2 t \qquad \text{(E)}$$

La conversión x es la fracción de reactante que se ha consumido. En este problema

$$x = \frac{(C_T)_0 - C_T}{C_{T_0}}$$

o

$$C_T = C_{T_0}(1 - x) \qquad \text{(F)}$$

Ilustraremos el calculo de k_1 y k_2 para la primera corrida. De la Ec. (*F*),

$$C_T = (C_T)_0(1 - 0.112) = 0.1(0.888)$$

Sustituyendo en la Ec. (C) se obtiene que

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_T)_0}{C_T} = \frac{1}{13(60)} \ln \frac{0.1}{0.0888} = 1.54 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

Entonces, usando la Ec. (E) para la posibilidad de segundo orden,

$$k_2 = \frac{1}{t(C_T)_0}\left(\frac{1}{1-x} - 1\right) = \frac{0.112}{60(13)(0.1)(1 - 0.112)}$$

$$= 1.63 \times 10^{-3}\ L/(mol\ g)(s) \text{ o } 1.63 \times 10^{-3}\ m^3/(mol\ kg)(s)$$

La Tabla 2-3 muestra los resultados obtenidos en forma similar para las cuatro corridas. Los valores de k_1 muestran una tendencia definida respecto al tiempo, y, por tanto, el mecanismo de primer orden no explica satisfactoriamente los datos cinéticos. Los valores de k_2 no solamente son casi iguales, sino que las variaciones no muestran ninguna tendencia definida.

El método **gráfico** para aplicar el procedimiento de integración consiste en **graficar** la función de C_T expresada por las Ecs. (C) y (E) en función de t. La concentración C_T para cada intervalo de tiempo se obtiene de la Ec. (F). Las **grá-**

Tabla 2-3 Velocidades especificas de reacción para la trimetilamina. y el bromuro de *n*-propilo

Corrida	t, s	$k_1 \times 10^4$, s^{-1}	$k_2 \times 10^3$, L/(mol g)(s) o m^3/(mol kg)(s)	C_B mol g/L o mol kg/m^3
1	780	1.54	1.63	0.0112
2	2040	1.46	1.70	0.0257
3	3540	1.30	1.64	0.0367
4	7200	1.12	1.71	0.0552
			(1.67 prom.)	

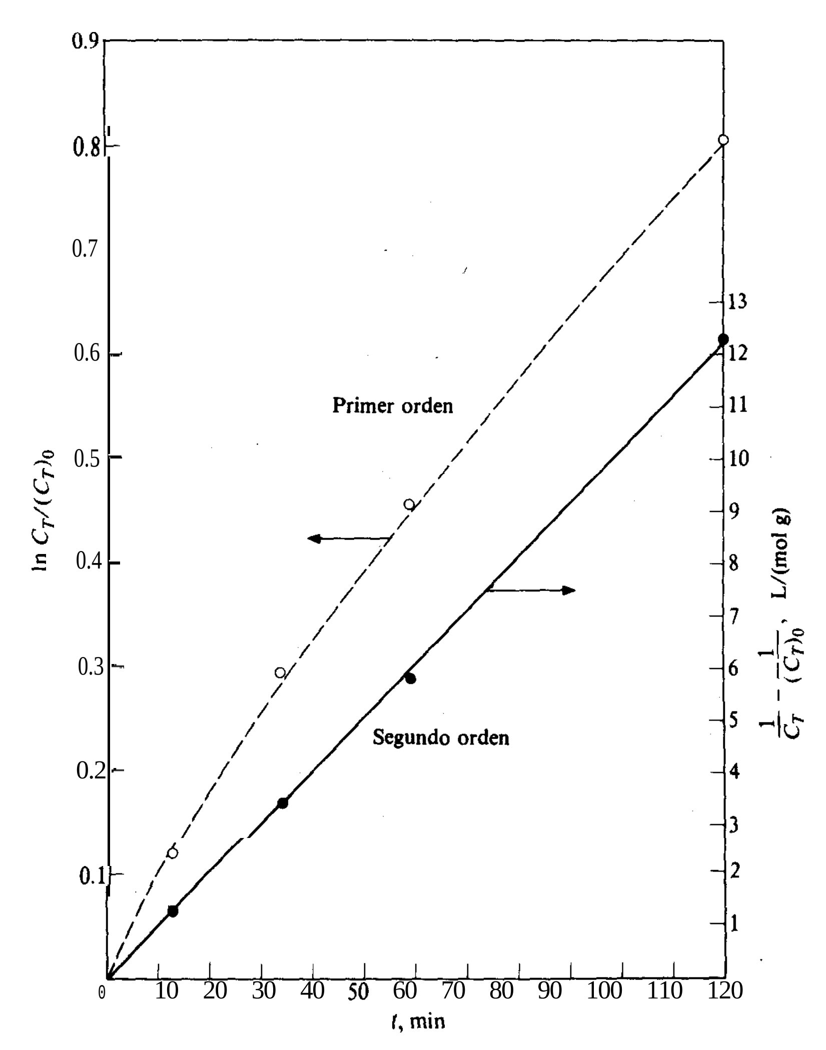


Fig. 2-3 **Gráfica** de los resultados del **método** de integración para la reacción de la **trime**tilamina.

ficas resultantes que se muestran en la Fig. 2-3 confirman la probabilidad de la **ecuación** de segundo orden. No solamente sucede que los datos concuerdan con más precisión con el requerimiento de relación lineal, sino que hay una menor dispersión. La pendiente de la curva establece el valor de k_2. En base a la línea de segundo orden, la pendiente es

$$\text{Pendiente} = k_2\ 0.102\ \text{L/(mol g)(min)}$$
$$= 1.69 \times 10^{-3}\ \text{L/(mol g)(s) o m}^3\text{/(mol kg)(s)}$$

Método diferencial. Las moles de iones bromuro producidos, B, son iguales a las moles de trimetilamina que han **reaccionado.** Por tanto, para esta **reacción** a volumen constante,

$$C_B = (C_T)_0 - C_T$$

entonces, C_B puede calcularse a partir de los datos de conversión usando la Ec. (F); esto es,

$$C_B = x(C_T)_0$$

En la Fig. 2-4 se muestra una gráfica de C_B en función del tiempo. La pendiente de esta curva en cualquier punto es igual a la velocidad de reacción, puesto que

$$r = -\frac{dC_T}{dt} = \frac{dC_B}{dt}$$

En la Tabla 2-4 se incluyen las pendientes determinadas en base a la curva.

Un método gráfico muy conveniente para determinar el orden de una reacción con el método diferencia1 consiste en graficar la forma logarítmica de la

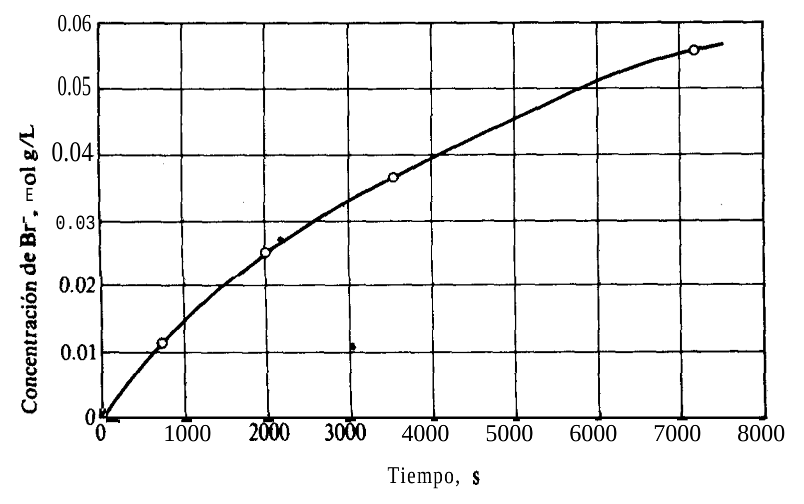


Fig. 2-4. Concentración en función del tiempo para la reacción entre $(CH_3)_3N$ y $CH_3CH_2CH_2Br$.

Tabla 2-4

Concentración mol g/L		$r = dC_B/dt$
C_B	C_T	g mol/(L)(s)
0.0	0.10	1.58×10^{-5}
0.01	0.09	1.38×10^{-5}
0.02	0.08	1.14×10^{-5}
0.03	0.07	0.79×10^{-5}
0.04	0.03	0.64×10^{-5}
0.05	0.05	0.45×10^{-5}

ecuación de velocidad. Para el caso de primer orden, la forma logarítmica de la Ec. (A) es

$$\log \mathbf{r} = \log k_1 + \log Cr \qquad \text{(G)}$$

Similarmente, si la reacción es de segundo orden, de la Ec. (D) se obtiene que

$$\log \mathbf{r} = \log k_2 + \log C_T^2 = \log k_2 + 2 \log C_T \qquad \text{(H)}$$

Para el caso de primer orden una **gráfica** de **r** en función de log C_T debe producir una línea recta con una pendiente de 1 .0. Para el caso de segundo orden, el resultado debe ser una línea recta con una pendiente de 2.0, de acuerdo con la Ec. (H). En la Fig. 2-5 se muestra una gráfica de los datos de la Tabla 2-4. Aunque existe cierto grado de dispersión, los puntos sugieren una línea recta de pendiente aproximadamente igual a 2.0. Se han incluido en la gráfica líneas con pendientes de 2.0 y 1.0 con propósitos comparativos. La ecuación de la línea continua (pendiente 2.0) es

$$\log r = -2.76 + 2.0 \log C_T$$

Comparado con la Ec. (H)

$$\log k_2 = -2.76$$
$$k_2 = 1.73 \times 10^{-3} \text{ L/(mol g)(s)}$$

Este valor concuerda bien con el resultado promedio de 1.67×10^{-3}, obtenido por el método de integración.

Ambos métodos muestran que el mecanismo de segundo orden es el más factible. Sin embargo, la inadecuabilidad del mecanismo de primer orden resalta más fácilmente con el método diferencial que con el enfoque de integración. Los datos de la Fig. 2-5 no corresponden, ni siquiera aproximadamente a una pendiente de 1 .O, pero los valores de k_1 en la Tabla 2-3 son de la misma magnitud, y no difieren del valor promedio por más de 17%. Esto se debe a que el proceso de integración tiende a enmascarar las variaciones pequehas.

Las reacciones de tercer orden son muy poco comunes. Existen órdenes fraccionarios cuando la reacción representa una secuencia de varias etapas elementales. Los procedimientos para establecer el orden y las constantes de velocidad para estos casos son similares a los que se acaban de explicar. Los datos experimentales que sugieren ecuaciones de velocidad de orden fraccionario deben examinarse cuidadosamente en cuanto al efecto de las resistencias físicas. Algunas veces sucede que estos efectos, y no la secuencia de etapas elementales, son la causa del orden fraccionario. Un ejemplo es el estudio de la hidrocloración del alcohol láurico con cloruro de zinc como catalizador homogéneo.[28]

[28] H. A. Kingsley y H. Bliss, *Ind. Eng. Chem.*, *44.* *2479* (1952).

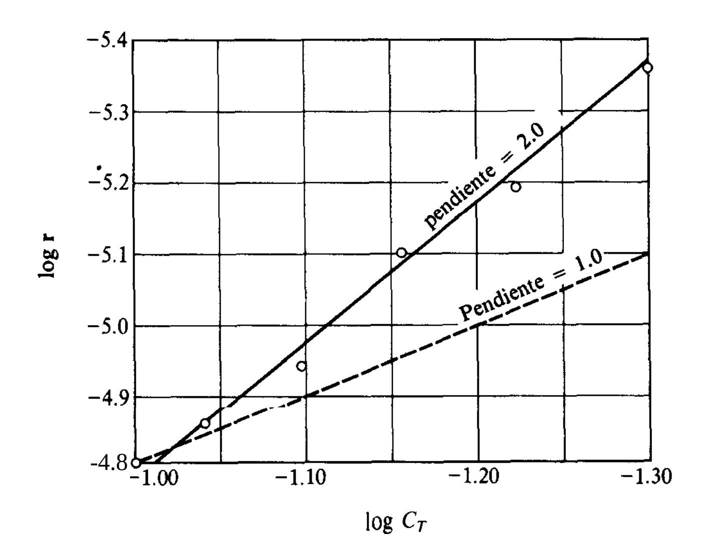


Fig. 2-5 Velocidad en función de la concentración de trimetilamina.

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH(l) + HCl(g) \rightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2Cl(l) + H_2O(l)$$

Esta reacción homogénea a volumen constante se llevó a cabo disolviendo el HCl gaseoso en un recipiente con agitación que contenía el alcohol. Los datos de concentración-tiempo resultantes podían correlacionarse con una ecuación de velocidad de orden igual a un medio con respecto a la concentración de alcohol. Sin embargo, se encontró que la constante de velocidad variaba con el flujo de gas (HCl) alimentado al reactor, lo que sugería que la velocidad observada dependía de la resistencia a la difusión del HCl disuelto en la fase líquida. Un método de análisis que tomaba en cuenta la resistencia a la difusión, indicó que la etapa química era probablemente de primer orden con respecto al HCl disuelto y de orden cero con respecto al alcohol láurico. Estas combinaciones de cinéticas intrínsecas y transferencia de masa se consideran al estudiar las reacciones heterogéneas (Cap. 10).

2-10 Ecuaciones concentración-tiempo para reacciones reversibles

Para un proceso *elemental,* la relación[29] de las constantes de velocidad directa a velocidad inversa es igual a la constante de equilibrio, Ec. (2-15). Por tanto, la velocidad neta de relación puede expresarse en términos de una k y la constante de equilibrio. De esta forma, la expresión integrada de la velocidad puede usarse con los datos de concentración-tiempo para evaluar k, en la misma forma que para las reacciones irreversibles. Ilustraremos este procedimiento para ecuaciones de velocidad de primero y segundo orden.

[29] Véase en la Sec. 2-7 el estudio de esta relación para reacciones no elementales.

Primer orden. Si k_1 y k'_1 son las constantes de velocidad directa e inversa para el proceso elemental

$$A \rightleftarrows B$$

entonces

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k'_1 C_B \tag{2-56}$$

La concentración de B puede expresarse en términos de C_A por medio de un simple balance de masas. A densidad constante, y puesto que el número de moles es constante, la concentración de B es su concentración inicial $(C_B)_0$ más la concentración de A que ha reaccionado; es decir,

$$C_B = (C_B)_0 + C_{A_0} - C_A \tag{2-57}$$

Combinando este resultado con la Ec. (2-56) se obtiene

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k'_1)C_A - k'_1[(C_A)_0 + (C_B)_0] \tag{2-58}$$

En el equilibrio, las velocidades de reacción directa e inversa son iguales, y la Ec. (2-56) se transforma en

$$k_1(C_A)_{eq} = k'_1(C_B)_{eq}$$

o

$$\frac{(C_B)_{eq}}{(C_A)_{eq}} = K = \frac{k_1}{k'_1} \tag{2-59}$$

donde K es la constante de equilibrio. Eliminando k'_1 de la Ec. (2-58) por medio del uso de la Ec. (2-57), se obtiene

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1\left\{\frac{K+1}{K} C_A - \frac{1}{K}[(C_A)_0 + (C_B)_0]\right\} \tag{2-60}$$

Entonces, aplicando la Ec. (2-57) en condiciones de equilibrio para determinar $(C_B)_{eq}$ y sustituyendo este resultado en la Ec. (2-59), tenemos que

$$K = \frac{(C_B)_0 + (C_A)_0 - (C_A)_{eq}}{(C_A)_{eq}}$$

o

$$(C_B) + (C_A)_0 = (C_A)_{eq}(K+1) \tag{2-61}$$

Con este valor de $(C_B) + (C_A)_0$ podemos expresar la Ec. (2-60 en términos de $C_A - (C_A)_{eq}$:

$$-\frac{dC_A}{dt}=k_1\frac{K+1}{K}\left[C_A-(C_A)_{eq}\right]$$

o

$$-\frac{dC'_A}{dt}=k_R C'_A \tag{2-62}$$

donde

$$k_R=\frac{k_1(K+1)}{K} \tag{2-63}$$

y

$$C'_A=C_A-(C_A)_{eq} \tag{2-64}$$

La Ec. (2-62) es similar a la Ec. (2-44) para una reacción irreversible, por lo que la forma integrada es análoga a la Ec. (2-45); es decir,

$$-\ln\frac{C_A-(C_A)_{eq}}{(C_A)_0-(C_A)_{eq}}=k_R\,t \tag{2-65}$$

Si se traza una gráfica de datos experimentales concentración-tiempo como parte izquierda de la Ec. (2-65) en función de t, el resultado es una línea recta con una pendiente k_R . Cuando se conoce la constante de equilibrio, k_1 puede evaluarse con la Ec. (2-63). Nótese que $(C_A)_{eq}$ está determinada solamente por K y las concentraciones iniciales por medio de la Ec. (2-61).

Algunos ejemplos de reacciones reversibles de primer orden son las isomerizaciones cis-trans en fase gaseosa, las isomerizaciones en diversos tipos de sistemas de hidrocarburos y la racemización de las glucosas α y β. Un ejemplo de una reacción catalítica es la conversión orto-para del hidrógeno sobre un catalizador de níquel. Esta reacción se usa para ilustrar otras formas de la Ec. (2-62) en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 2-5. La reacción de orto-hidrógeno o para-hidrógeno ha sido estudiada a -196 °C y presión constante en un reactor de flujo, con un catalizador de níquel sobre Al_2O_3.[30] Los datos de velocidad pueden explicarse con una expresión de la forma siguiente:

$$\mathbf{r}=k(y_{eq}-y)_p \tag{A}$$

donde y_p es la fracción molar del para-hidrógeno. Demuestre que esta expresión se deriva de la ecuación de velocidad reversible de primer orden (2-62).

SOLUCIÓN. La reacción es

[30] N. Wakao, P. W. Selwood, y J. M. Smith, *AIChE J.*, *8*. *478* (1962).

$$o-H_2 \rightleftarrows p-H_2$$

por lo que C_A en la Ec. (2-62) se refiere a la concentración de orto-hidrógeno. Suponiendo que el hidrógeno sea un gas ideal a las condiciones de la reacción y que P sea la presión total, se obtiene que

$$C_A = \frac{P}{R_gT} y_0 = \frac{P}{R_gT}(1 - y_R) \tag{B}$$

además,

$$(C_A)_{eq} = \frac{P}{R_gT}(1 - y_{eq})_p$$

Sustituyendo estos resultados en la Ec. (2-62) y usando las Ecs. (2-63) y (2-64) se obtiene

$$\frac{dC_A}{dt} r = -\frac{k_1(K+1)}{K} \frac{P}{R_gT}(y_{eq} - y)_p \tag{C}$$

La Ec. (C) es equivalente a la (A), y

$$k = \frac{k_1(K+1)}{K} \frac{P}{R_gT} \tag{D}$$

Segundo orden. Para una reacción reversible de segundo orden, donde la estequiometría es

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

la ecuación de velocidad sera

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B - k_2' C_c C_D = k_2 \left[C_A C_B - \frac{1}{K} C_c C_D \right] \tag{2-66}$$

aonde K es la constante de equilibrio. Para expresar todas las concentraciones en términos de una variable, podríamos usar el ***grado de verificación de la reacción,*** ξ, como lo hicimos en la Sec. 2-9. Para un sistema de volumen constante resulta más simple usar una concentración como variable. Supóngase que inicialmente sólo están presentes A y B en concentraciones de $(C_A)_0$ y $(C_B)_0$. Se selecciona la variable C_c. Las otras concentraciones en términos de C_c son

$$C_A = (C_A)_0 - C_c$$
$$C_B = (C_B)_0 - C_c$$
$$C_D = C_c$$

Sustituyendo estas ecuaciones de concentración en la Ec. (2-66) se obtiene

$$\frac{1}{k_2}\frac{dC_c}{dt} = [(C_A)_0 - C_c][(C_B)_0 - C_c] - \frac{1}{K}C_c^2 \tag{2-67}$$

Que puede escribirse como

$$\frac{1}{k_2}\frac{dC_c}{dt} = \alpha + \beta C_c + \gamma C_c^2 \tag{2-68}$$

donde

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= (C_A)_0(C_B)_0 \\ \beta &= -[(C_A)_0 + (C_B)_0] \\ \gamma &= 1 - \frac{1}{K} \end{aligned}\right\} \tag{2-69}$$

La resolución de la Ec. (2-68) con $C_c = 0$ cuando $t = 0$, es

$$\frac{1}{q^{1/2}} \ln \frac{2\gamma C_c/(\beta - q^{1/2}) + 1}{2\gamma C_c/(\beta + q^{1/2}) + 1} = k_2 t \tag{2-70}$$

donde,

$$q = \beta^2 - 4\alpha\gamma \tag{2-71}$$

Cuando se conocen las concentraciones iniciales y la constante de equilibrio, α, β y γ pueden evaluarse sin problemas. Entonces, los datos experimentales de concentración-tiempo, por ejemplo, para el reactante A [nótese que $C_c = (C_A)_0 - C_A$], son suficientes para graficar la parte izquierda de la Ec. (2-70) en función de t. Si la ecuación de velocidad de segundo orden es satisfactoria, se obtendrá una línea recta con una pendiente igual a k_2. Para otras formas de ecuaciones de velocidad y diferentes condiciones iniciales, el procedimiento de integración puede ser más difícil. Por otra parte, si las concentraciones estequiométricas iniciales son aplicables en cinéticas de segundo orden, las Ecs. (2-70) y (2-71) se simplifican. El Ej. 2-6 ilustra este caso. En este ejemplo se usan tanto el método de integración con las Ecs. (2-70) y (2-71), como el método diferencial, para analizar los datos experimentales.

El desarrollo para reacciones reversibles corresponde a etapas elementales, pues se usa la relación $K = k/k'$ para eliminar la constante de velocidad en dirección inversa. Para reacciones no elementales, esta relación sólo es válida cuando los datos experimentales son de naturaleza tal que existen condiciones muy cercanas al equilibrio para todas las etapas individuales (véase la Sec. 2-7).

Ejemplo 2-6[31]. La reacción entre el yoduro de metilo y la dimetil-p-toluidina forma en solución de nitrobenceno una sal cuaternaria de amonio ionizada. Es-

[31] De K. J. Laidler, "Chemical Kinetics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1950.

ta reacción puede estudiarse cinéticamente en la misma forma que la reacción de la trimetilamina considerada en el Ej. 2-4. Los datos de la Tabla 2-6 se obtuvieron empezando con una solución inicial que contiene yoduro de metilo y dimetil-p-toluidina a una concentración de 0.05 mol g/L.

En vista de los resultados del Ej. 2-4, y suponiendo que la constante de equilibrio para esta reacción es 1.43, ¿cuál ecuación de velocidad se ajustará mejor a los datos experimentales obtenidos?

SOLUCIÓN. La reacción puede escribirse como sigue:

$$CH_3I + N\text{-}R \rightleftharpoons CH_3\text{-}N^+\text{-}R + I^-$$

Si se supone que es de segundo orden y reversible, la Ec. (2-66) es aplicable. Expresando la velocidad en términos de la concentración de yoduro se obtiene

$$\frac{dC_I}{dt} = k_2 C_M C_T - k_2' C_I C_N \quad \text{(A)}$$

Las concentraciones iniciales de los reactantes son iguales y la de los productos son cero. Si se considera que C, es la concentración de yoduro y que C_M es la concentración de cualquiera de los reactantes, la Ec. (2-67) se transforma en

$$\frac{1}{k_2}\frac{dC_I}{dt} = [(C_M)_0 - C_I]^2 - \frac{1}{K}C_I^2 \quad \text{(B)}$$

Método de integración. La solución de la Ec. (B) está dada por las Ecs. (2-70) y (2-71), donde C_c = C, y

$$\alpha = (C_M)_0^2$$

$$\beta = -2(C_M)_0$$

$$\gamma = \frac{K-1}{K}$$

$$4 = 4(C_M)_0^2/K$$

Sustituyendo estos valores en la Ec. (2-70) y simplificando

Tabla 2-5

Corrida	t, min	Fracción de toluidina que ha reaccionando
1	10.2	0.175
2	26.5	0.343
3	36.0	0.402
4	78.0	0.523

$$\frac{2k_2(C_M)_0}{K^{1/2}}t = \ln\frac{(C_M)_0 + C_I(K^{-1/2} - 1)}{(C_M)_0 - C_I(K^{-1/2} + 1)} \qquad \text{(C)}$$

Los datos **están** dados como fracción de x de la toluidina (o, en este ejemplo, de **yoduro** de metilo) que ha reaccionado. Por tanto, $C_I = x(C_M)_0$. Entonces la **Ec.** (C) se transforma en

$$k_2 = \frac{K^{1/2}}{2(C_M)_0}\ln\frac{1 + x(K^{-1/2} - 1)}{1 - x(K^{-1/2} + 1)} \qquad \text{(D)}$$

Sustituyendo los valores numéricos de K y $(C_M)_0$ se obtiene la siguiente expresión que relaciona a x y t:

$$k_2 = \frac{1.43^{1/2}}{2(0.05)t}\ln\frac{1 - 0.165x}{1 - 1.835x}$$

Esta expresión y los datos de la Tabla 2-5 pueden usarse para calcular el valor de k_2 para cada corrida. Los resultados se muestran en la Tabla 2-6.

Resulta interesante analizar los valores de k_2 evaluados con la suposición de que la reacción es irreversible, y que se muestran en la última columna de la tabla. Estos valores se calcularon con la **Ec.** (2-50); por ejemplo,

$$k_2 t = \frac{C_I}{(C_M)_0[(C_M)_0 - C_I]}$$

La tendencia uniforme de los valores de k_2 indica que la suposición de irreversibilidad no es adecuada.

En los estudios de datos de velocidad, las tendencias de k son más significativas que las variaciones absolutas. Las tendencias sugieren que el orden supuesto es discutible, mientras que las variaciones son indicativas de errores en los datos experimentales. Claro está que si la precisión de los datos es baja, las variaciones enmascararan las tendencias de los valores de k calculados.

Método diferencial. Si se considera que la velocidad de la reacción es dC_I/dt, se puede escribir la **Ec.** (B) en forma logarítmica como

$$\log \mathbf{r} = \log\frac{dC_I}{dt} = \log k_2 + \log\left\{[(C_M)_0 - C_I]^2 - \frac{1}{K}C_I^2\right\} \qquad \text{(E)}$$

Tabla **2-6**

Corrida	θ, s	k_2, L/(mol g)(s)	k_2 (despreciando la reacción inversa)
1	612	7.05×10^{-3}	6.93×10^{-3}
2	1,590	7.06×10^{-3}	6.57×10^{-3}
3	2,160	7.06×10^{-3}	6.23×10^{-3}
4	4,680	7.97×10^{-3}	4.68×10^{-3}

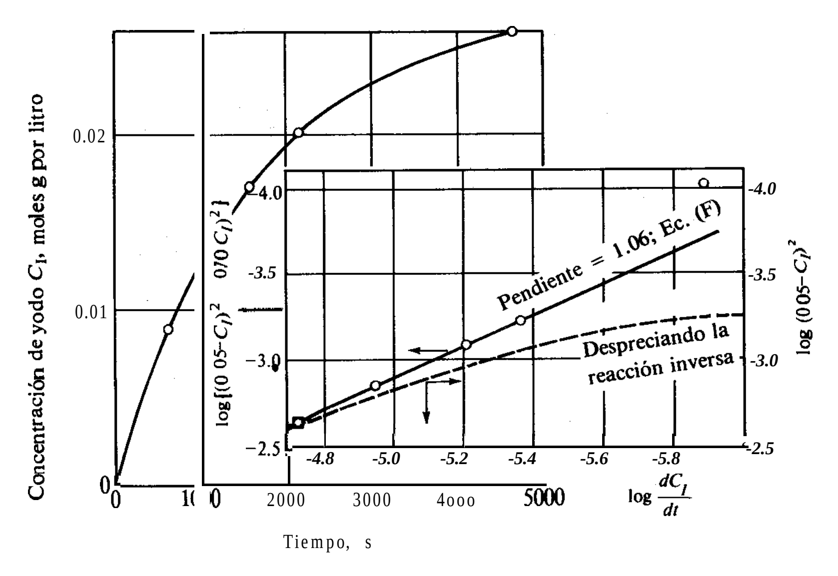


Fig. 2-6

Podemos evaluar la velocidad diferenciando los datos de C, en función de t, para después comparar los resultados con la forma reversible de segundo orden de la Ec. (E). Introduciendo valores numéricos:

$$\log r = \log k_2 + \log \{(0.05 - C_1)^2 - 0.70C_1^2\} \tag{F}$$

Si los datos obedecen la cinética de segundo orden, la Ec. (F) muestra que una gráfica logarítmica de r en función de $[(0.05 - C_1)^2 - 0.70C_1^2]$ debe producir una línea recta con una pendiente unitaria.

La Fig. 2-6 muestra una gráfica de C, en función de t. Las pendientes de esta curva corresponden a los valores de velocidad que se incluyen en la Tabla 2-7. Se muestra también una gráfica de la Ec. (F). Obsérvese que los cuatro primeros puntos establecen una línea con una pendiente cercana a la unidad, tal como lo requieren los mecanismos de segundo orden. El último punto se desvía de la línea, en la misma forma en que el valor de k para este punto, obtenido por el método de integración, no concordaba con los demás valores.

Tabla 2-7

t, s	C_1 mol g/L	$\frac{dC_1}{dt}$	$\log \frac{dC_1}{dt}$	$(0.05 - C_1)^2 - 0.70C_1^2$	$\log \{(0.05 - C_1)^2 - 0.70C_1^2\}$
0	0	1.93×10^{-5}	-4.71	25.0×10^{-4}	-2.60
612	0.00875	1.12×10^{-5}	-4.95	16.5×10^{-4}	-2.78
1,590	0.0171	0.62×10^{-5}	-5.20	8.75×10^{-4}	-3.05
2,160	0.0201	0.42×10^{-5}	-5.37	6.13×10^{-4}	-3.21
4,680	0.0261	0.13×10^{-5}	-5.89	0.96×10^{-4}	-4.01

Las ecuaciones complejas de las reacciones reversibles pueden evitarse llevando a cabo mediciones antes de que se haya verificado una gran parte de la reacción. En estas condiciones, las concentraciones de los productos serán pequeñas haciendo que la velocidad inversa sea insignificante. Entonces, es posible analizar los datos como si el sistema fuera irreversible, para determinar la constante de la velocidad directa. Con este resultado y la constante de equilibrio (para una reacción elemental), se puede obtener la constante de velocidad para la reacción inversa. Este método de ***velocidad inicial*** se usa con frecuencia para simplificar los estudios de cinética. Además del hecho de que se elimina la reacción inversa, generalmente se conoce la composición del sistema reaccionante' con más precisión al principio que después de un tiempo transcurrido. Esto se debe a que las composiciones después de ciertos periodos suelen evaluarse con análisis experimentales limitados y la suposición de que se han verificado ciertas reacciones.

En las reacciones no elementales, las constantes de velocidad a partir de datos de condiciones iniciales difieren de los valores de k que se obtienen en etapas posteriores, tal como ya se explicó en la Sec. 2-7. Al comparar las constantes de velocidad y los órdenes de reacción obtenidos con diferentes grados de reacción, se pueden deducir conclusiones acerca del mecanismo de reacción. Cuando la ecuación de velocidad, determinada por medio de su relación con la concentración en condiciones iniciales, es diferente a la que se determina con conversiones finitas, e lo indica un cambio originado por la presencia de un intermediario o productos estables. Cuando el orden de una reacción determinada con datos a conversiones significativas es inferior al orden en condiciones iniciales, la velocidad está disminuyendo menos rápidamente con el tiempo de lo que era de esperarse. Esto sugiere que los productos de la reacción de alguna manera aceleran la velocidad. A estos sistemas se les llama ***autocatalíticos.*** Por otra parte, cuando el orden a conversiones significativas es mayor que el que establecen las condiciones iniciales, los productos de la reacción están inhibiéndola.[32]

El Ej. 2-7 ilustra el método de análisis de velocidad inicial.

Ejemplo 2-7. La interpretación de datos cinéticos para reacciones gaseosas es similar a la empleada para sistemas líquidos. El análisis de una ecuación reversible se ilustra por la descomposición, en fase de vapor, del yoduro de hidrógeno.

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Esta reacción ha sido cuidadosamente estudiada por diversos investigadores,[33] y se considera generalmente como uno de los ejemplos más seguros de reacción de segundo orden, por lo menos a presiones bajas. Los valores de equilibrio para la fracción x de HI descompuesto, pueden representarse con precisión mediante la ecuación de Bodenstein,

[32] M. Letort, *Bull. Soc. Chim. France, 9,* 1 (1942).

[33] M. Bodenstein, Z. *Physik Chem.,* 13, 56 (1894); Z. *Physik Chem., 22,* 1 (1897); *Z. Physik Chem.,* 29, 295 (1898); H. A. Taylor, *J. Phys. Chem.,* 28, 984 (1924); G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.,* 50, 2315 (1928).

$$x_{eq} = 0.1376 + 7.22 \times 10^{-5}t + 2.576 \times 10^{-7}t^2 \qquad t = °C$$

Kistiakowsky usó en un método experimental estático para estudiar la reacción. Dentro de tubos de vidrio se colocó yoduro de hidrógeno; se sellaron los tubos y se sumergieron en baños de temperatura constante por varios intervalos de tiempo; después se sacaron los tubos, se enfriaron y los contenidos se analizaron para los tres compuestos posibles. La presión inicial del HI (y, por tanto, la concentración inicial) y el tamaño del bulbo de reacción, se variaron en un amplio intervalo. En la Tabla 2-8 se dan los datos obtenidos a una temperatura promedio de 321.4 °C.

A partir de esta información, estime la constante específica de reacción [L/(mol g)(s)] para las reacciones directa e inversa, siendo que ambas pueden considerarse como de segundo orden.

SOLUCIÓN: El grado de reacción indicado por el HI descompuesto, es siempre bajo. La serie de corridas constituyen los datos de ***velocidad inicial,*** con cada corrida correspondiendo a una diferente concentración de HI. Se deberán obtener resultados razonablemente precisos ignorando la reacción inversa. Esto se comprobará incluyendo primero el pequeño efecto de la reacción inversa.

Si la velocidad se basa en la concentración de yodo, la Ec. (2-67) se transforma en

$$\frac{1}{k_2}\frac{dC_I}{dt} = [(C_{HI})_0 - 2C_{I_2}]^2 - \frac{1}{K}(C_{I_2})^2$$

Tabla 2-8

Corrida	t, s	% de HI descompuesto	Volumen del bulbo de reacción. cm^3	$(C_{HI})_0$ moles g/L
1	82,800	0.826	51.38	0.02339
2	172,800	2.567	59.80	0.03838
3	180,000	3.286	51.38	0.04333
4	173,100	3.208	51.38	0.04474
5	81,000	2.942	7.899	0.1027
6	57,560	2.670	7.899	0.1126
7	61,320	4.499	7.899	0.1912
8	19,200	2.308	7.899	0.3115
9	18,000	2.202	7.899	0.3199
10	16,800	2.071	7.899	0.3279
11	17,400	2.342	7.899	0.3464
12	17,700	2.636	7.899	0.4075
13	18,000	2.587	7.899	0.4228
14	23,400	4.343	7.899	0.4736
15	6,000	2.224	3.28	0.9344
16	5,400	1.903	0.778	0.9381
17	8,160	3.326	0.781	1.138
19	5;400	2.741	0.713	1.231

Integrando la ecuación de velocidad con la condición inicial de $C_{I_2} = 0$ a $t = 0$, el resultado es muy similar a la Ec. (C) del ejemplo anterior:

$$\frac{2k_2(C_{HI})_0}{K^{1/2}} t = \ln \frac{(C_{HI})_0 + C_{I_2}(K^{-1/2} - 2)}{(C_{HI})_0 - C_{I_2}(K^{-1/2} + 2)} \qquad \text{(A)}$$

La constante de equilibrio está relacionada a las concentraciones de equilibrio por medio de

$$K = \left(\frac{C_{I_2} C_{H_2}}{C_{HI}^2}\right)_{eq}$$

Si la fracción de HI descompuesto es x,

$$C_{I_2} = C_{H_2} = 1/2(C_{HI})_0 x$$

$$C_{HI} = (C_{HI})_0(1 - x)$$

Por lo que

$$K = \frac{1}{4} \frac{x_{eq}^2}{(1 - x_{eq})^2}$$

A partir de la expresión dada para x_{eq} a 321.4 "C,

$$x_{eq} = 0.1376 + 7.221 \times 10^{-5}(321.4) + 2.576 \times 10^{-7}(321.4)^2 = 0.1873$$

De donde

$$K = \frac{1}{4} \frac{(0.1873)'}{(1 - 0.1873)^2} = 0.0133$$

Sustituyendo este valor de K en la Ec. (A) e introduciendo la fracción descompuesta, se obtiene

$$k_2 = \frac{1}{2(8.67)(C_{HI})_0 t} \ln \frac{(C_{HI})_0 + \frac{1}{2}(C_{HI})_0(8.67 - 2)x}{(C_{HI})_0 - \frac{1}{2}(C_{HI})_0(8.67 + 2)x}$$

$$k_2 = \frac{1}{2(8.67)(C_{HI})_0 t} \ln \frac{1 + 3.335x}{1 - 5.335x} \qquad \text{(B)}$$

Los datos experimentales para x pueden usarse directamente en la Ec. (B) para calcular valores de la velocidad específica de reacción k_2. Sin embargo, es más útil otra forma de expresión cuando los valores de x son muy bajos, como en el presente caso (el **máximo** valor de x es de 0.04499 para la corrida 7). La Ec. (B) puede escribirse en la forma

$$k_2 = \frac{1}{2(8.67)(C_{HI})_0 t} \ln \left(1 + \frac{8.67x}{1 - 5.335x}\right) \qquad \text{(C)}$$

El uso de la Ec. (C) puede ilustrarse con la corrida 1:

$$k_2 = \frac{1}{2(8.67)(0.02339)(82\,800)} \ln \left(1 + \frac{8.67(0.00826)}{1 - 5.335(0.00826)}\right)$$
$$= 2.14 \times 10^{-6} \text{ L/(mol g)(s)}$$

Los resultados de las demás corridas se resumen en la Tabla 2-9. El valor promedio de k_2 es 1.99×10^{-6}. Para la reacción inversa

$$k'_2 = \frac{k_2}{K_1} = \frac{1.99 \times 10^{-6}}{0.0133} = 1.50 \times 10^{-4} \text{ L/(mol g)(s) o m}^3\text{/(mol kg)(s)}$$

Si se desprecia la reacción inversa, la ecuación de velocidad en términos de C_{I_2} es

$$\frac{dC_{I_2}}{dt} = k_2 C_{HI}^2 = k_2[(C_{HI})_0 - 2C_{I_2}]^2$$

Integrando con $C_{I_2} = 0$ a $t = 0$ se obtiene

$$k_2 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(C_{HI})_0 - 2C_{I_2}} - \frac{1}{(C_{HI})_0}\right]$$

Tabla 2-9

Corrida	Conversión	$k_2 \times 10^6$, L/(s)(mol g)
1	0.00826	i.14
2	0.02567	2.01
3	0.03286	2.20
4	0.03208	2.17
5	0.02942	1.92
6	0.02670	2.08
7	0.04499	2.04
8	0.02308	1.99
9	0.0202	1.80
10	0.0207 1	1.77
11	0.02342	2.00
12	0.02636	1.90
13	0.02587	1.75
14	0.04343	2.08
15	0.02224	2.05
14	0.01903	1.93
17	0.03326	1.87
19	0.02741	2.15

o bien, en términos de la conversión de HI,

$$k_2 = \frac{1}{2t(C_{HI})_0}\left(\frac{x}{1-x}\right) \tag{D}$$

Usando datos de la corrida 1:

$$k_2 = \frac{1}{2(82\,800)(0.02339)}\left[\frac{0.00826}{1-0.00826}\right]$$
$$= 2.15 \times 10^{-6}\ \mathrm{L/(mol\ g)(s)}$$

Este valor es casi igual al de k_2 obtenido con la Ec. (C). Para corridas con conversiones más altas, la desviación sería algo mayor, pero en todos los casos, la reacción inversa no es significativa para estos datos develocidad esencialmente inicial.

En la Tabla 2-10 se resumen las formas integradas de las ecuaciones de velocidad desarrolladas en las Secs. 2-9 y 2-10.

Tabla 2-10 Ecuaciones de velocidad para reacciones simples.

Reacción	Orden	Ecuación de velocidad	Formas integradas
		Reacciones reversibles	
$A \rightarrow B$	Cero	$\frac{-dC_A}{dt} = k_0$	$C_A = (C_A)_0 - k_0 t$ $t_{1/2} = \frac{(C_A)_0}{2k_0}$
		Reacciones irreversibles	
$A \rightarrow B$	Primero	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln \frac{C_A}{(C_A)_0} = -k_1 t$ $t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2$
$A + A \rightarrow P$	Segundo, tipo I	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{(C_A)_0} = k_2 t$ $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 (C_A)_0}$
$aA + bB \rightarrow P$	Segundo tipo II	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$	$\frac{1}{(C_B)_0 - (b/a)(C_A)_0}$ $\ln\left[\frac{1}{C_A}\left\{(C_B)_0 - \frac{b}{a}[(C_A)_0 - C_A]\right\}\right]$ $- \ln \frac{(C_B)_0}{(C_A)_0} = k_2 t$

Tabla 2-10 (Continuación).

Reacción	Orden	Ecuación de velocidad	Formas integradas
		Reacciones reversibles	
$A \rightleftarrows B$	Primero $\rightleftarrows$ Primero	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_1' C_B$	$\frac{C_A - (C_A)_{eq}}{(C_A)_0 - (C_A)_{eq}} = e^{-k_R t}$ $k_R = \frac{k_1(K+1)}{K}$ $(C_A)_{eq} = \frac{(C_B)_0 + (C_A)_0}{K+1}$
$A + B \rightleftarrows C + D$	Segundo $\rightleftarrows$ Segundo	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B - k_1' C_c C_D$	$k_2 q^{1/2} t = \ln \frac{\{2\gamma C_c/(\beta - q^{1/2})\} + 1}{\{2\gamma C_c/(\beta + q^{1/2})\} + 1}$ $C_c = (C_A)_0 - C_A$ α, β, γ, y definidas por la Ec. (2-69)

ANALISIS DE ECUACIONES DE VELOCIDAD COMPLEJAS

En un sistema reaccionante *complejo,* los productos estables (en contraste con los intermediarios inestables) son producidos por más de una reacción. Algunos de los productos pueden ser más deseables que otros. Por ejemplo, en la oxidación con aire del etileno, el producto deseado es óxido de etileno, pero también se presenta una oxidación completa a bióxido de carbono y agua. El factor de funcionamiento más importante es la velocidad de producción del óxido de etileno y su pureza en los productos de la reacción, en vez de la cantidad total de etileno que haya reaccionado. Para caracterizar este funcionamiento se utilizan dos parametros: rendimiento y selectividad. El *rendimiento* de un producto específico se define como la fracción de reactante convertido en dicho producto. La *selectividad de punto* es la relación de la *velocidad* de formación de un producto a la de otro. Con varios productos existe un valor de selectividad para cada par de ellos. La *selectividad total* o integrada es la relación de la *cantidad* formada de un producto a la cantidad de otro. La selectividad y el rendimiento están relacionados entre sí por medio de la conversión total, es decir, la fracción total de reactante convertido en todos los productos.

Como ilustración de estos términos considérese el sistema reaceionante simultáneo

$$A \xrightarrow{k_1} B, \quad A \xrightarrow{k_2} C \tag{2-72}$$

Supóngase que la conversión total de A es x_t, que consiste de la fracción x_B del reactante A convertido en B, y de la fracción x_C convertida en C. El *rendimiento* de B *es* simplemente x_B y el de C es x_C. La cantidad formada de un producto es proporcional al rendimiento. Por tanto, la *selectividad total* de B es la reacción de los rendimientos de B y C;

$$S_o = \frac{x_B}{x_C} \tag{2-73}$$

Si ambas reacciones son de primer orden e irreversibles, la *selectividad de punto es*

$$S_p = \frac{dC_B/dt}{dC_C/dt} = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_A} = \frac{k_1}{k_2} \tag{2-74}$$

Con la restricción de densidad constante, la cantidad formada de producto es proporcional a su concentración. Por tanto, la selectividad total también puede escribirse como

$$S_o = \frac{C_B}{C_C} \tag{2-75}$$

La fórma simple de la Ec. (2-74) muestra que los cálculos de selectividad y rendimiento pueden llevarse a cabo ventajosamente dividiendo la velocidad de una reacción entre la de la otra, con lo cual se elimina el factor tiempo. Puesto que el rendimiento y la selectividad suelen ser más importantes que la conversión total para los sistemas reaccionantes complejos, la siguiente sección discute este procedimiento con todo detalle. Las posibles combinaciones de reacciones simultáneas, paralelas y consecutivas, son muy grandes. En la Sec. 2-11 se analizan algunos casos irreversibles de primer orden para ilustrar el método. Para órdenes de reacción más complejos puede seguirse el mismo procedimiento, pero no existen soluciones explícitas para tales casos.

2-11 Reacciones complejas de primer orden

Considérense primero las reacciones *simultáneas* descritas por la Ec. (2-72). Las velocidades de formación de los componentes están dadas por las tres siguientes ecuaciones:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A \tag{2-76}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A \tag{2-77}$$

$$\frac{dC_c}{dt} = k_2 C_A \tag{2-78}$$

Nuestro objetivo consiste en integrar estas ecuaciones para establecer C_B y C_C para cualquier valor de C_A. De esta forma, todos los rendimientos y las selectividades pueden obtenerse por medio de ecuaciones como la (2-73). En este ejemplo simple, la Ec. (2-76) puede integrarse inmediatamente para obtener $C_A = f(t)$. Este resultado, usado en las Ecs. (2-77) y (2-78), permite integrar estas dos ecuaciones, por lo que se pueden conocer C_B y C_c en función del tiempo. Sin embargo, en casos más

complicados (véase el Ej. **2-9)**, la integración con respecto al tiempo no es una labor fácil. Por consiguiente, la solución se obtiene dividiendo las Ecs. (2-77) y (2-78) entre la **(2-76)**, para eliminar el tiempo:

$$\frac{dC_B}{dC_A} = -\frac{k_1}{k_1 + k_2} \tag{2-79}$$

$$\frac{dC_c}{dC_A} = -\frac{k_2}{k_1 + k_2} \tag{2-80}$$

Si las Ecs. (2-79) y (2-80) se integran con las condiciones $t = 0$, $C_A = (C_A)_0$ y $C_B = C_c = 0$, los rendimientos de B y C son

$$x_B = \frac{C_B}{(C_A)_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}\left(1 - \frac{C_A}{(C_A)_0}\right) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x_t \tag{2-81}$$

$$x_c = \frac{C_c}{(C_A)_0} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}\left(1 - \frac{C_A}{(C_A)_0}\right) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x_t \tag{2-82}$$

donde x_t es la conversión total de A a B y a C.

A partir de las Ecs. (2-81) y **(2-82)**, la selectividad total de B es

$$S_o = \frac{x_B}{x_C} = \frac{k_1}{k_2} \tag{2-83}$$

La selectividad de punto dada por la **Ec.** (2-74) para reacciones simultheas de primer orden también es igual a k_1/k_2. Aunque para este tipo de sistema de primer orden, las selectividades de punto y total son idénticas, las dos selectividades difieren cuando se trata de reacciones más complejas.

Considérese ahora un conjunto de reacciones consecutivas,

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_3} D$$

y tómese $C_B = C_D = 0$ y $C_A = (C_A)_0$ a $t = 0$. Las velocidades son

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \tag{2-84}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_3 C_B \tag{2-85}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_B \tag{2-86}$$

Dividiendo las Ecs. (2-85) y (2-86) entre la (2-84) se obtiene

$$\frac{dC_B}{dC_A} = -1 + \frac{k_3 C_B}{k_1 C_A} \tag{2-87}$$

$$\frac{dC_D}{dC_A} = -\frac{k_3 C_B}{k_1 C_A} \quad (2\text{-}88)$$

Puesto que la Ec. (2-87) es una ecuación diferencial lineal de primer orden, puede resolverse analíticamente. Con la condición inicial señalada, el resultado puede expresarse en términos del rendimiento de B.

$$x_B = \frac{C_B}{(C_A)_0} = \frac{k_1}{k_1 - k_3}\left\{\left(\frac{C_A}{(C_A)_0}\right)^{k_3/k_1} - \frac{C_A}{(C_A)_0}\right\} \quad (2\text{-}89)$$

Esta expresión para C_B puede introducirse en la Ec. (2-88). Integrando entonces la Ec. (2-88) se obtiene

$$x_D = \frac{C_D}{(C_A)_0} = \frac{k_1}{k_1 - k_3}\left\{1 - \left(\frac{C_A}{(C_A)_0}\right)^{k_3/k_1}\right\} - \frac{k_3}{k_1 - k_3}\left(1 - \frac{C_A}{(C_A)_0}\right) \quad (2\text{-}90)$$

Con estas dos expresiones se ve que la selectividad total x_B/x_D depende de la fracción sin convertir, $C_A/(C_A)_0$, así como las de las constantes de velocidad. Esto significa que el rendimiento de B y la selectividad total variarán con respecto al tiempo. Esto contrasta con el resultado de la Ec. (2-83) para reacciones simultáneas.

Ejemplo 2-8. Considérese el sistema de reacciones consecutivas descrito por medio de las Ecs. (2-84) a (2-86). Si inicialmente $C_B = C_D = 0$, ¿cuál sera el tiempo al cual el rendimiento de B alcanzará un máximo? ¿Cuál será el rendimiento máximo?

SOLUCIÓN: La Ec. (2-89) nos da el rendimiento de B en términos de $C_A/(C_A)_0$. Esta relación puede expresarse como una función del tiempo al integrar la Ec. (2-84). El resultado es

$$\frac{C_A}{(C_A)_0} = e^{-k_1 t} \quad (A)$$

Entonces, la Ec. (2-89) se transforma en

$$x_B = \frac{k_1}{k_1 - k_3}\left(e^{-k_3 t} - e^{-k_1 t}\right) \quad (B)$$

Para obtener el valor máximo de x_B diferenciamos la Ec. (B) con respecto al tiempo, y hacemos que la derivada sea igual a cero:

$$\frac{dx_B}{dt} = 0 = \frac{k_1}{k_1 - k_3}\left(-k_3 e^{-k_3 t} + k_1 e^{-k_1 t}\right)$$

$$t_{\max B} = \frac{\ln (k_1/k_3)}{k_1 - k_3} \quad (C)$$

Sustituyendo este valor del tiempo en la Ec. (B), se obtiene el rendimiento máximo.

$$(x_B)_{máx} = \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{k_3/(k_3-k_1)} \qquad \text{(D)}$$

En la Fig. 2-7 se muestra la forma de las curvas de concentración en función del tiempo. La selectividad x_B/x_D, que se obtiene al dividir la Ec. (2-89) entre la (2-90) es muy alta con valores de tiempo bajos (lo que corresponde a $C_A/(C_A)_0 \rightarrow 1$) y disminuye al incrementarse el tiempo. La curva de selectividad corresponde a la línea punteada de la Fig. 2-7.

Los sistemas de ecuaciones diferenciales de primer orden con el tiempo como variable independiente, se prestan idealmente para su resolución por medio de computación analógica. Por tanto, las ecuaciones cinéticas del tipo considerado en esta sección se pueden resolver en forma muy conveniente con un computador analógico. Este procedimiento se ilustra en los problemas del final del capítulo.

Ejemplo 2-9. Se va a clorar benceno en fase líquida en un reactor tipo olla operado en base semicontinua; es decir, el reactor se carga inicialmente con benceno líquido y luego se le hace burbujear cloro gaseoso, manteniendo la solución bien agitada. El reactor está equipado con un condensador de reflujo, el cual condensará el benceno y los productos clorados, pero no interferirá en la eliminación del cloruro de hidrógeno. Suponga que el cloro se añade lentamente, de manera que 1) las concentraciones de cloro y cloruro de hidrógeno, en la fase líquida, son pequeñas y que 2) no hay pérdida de cloro.

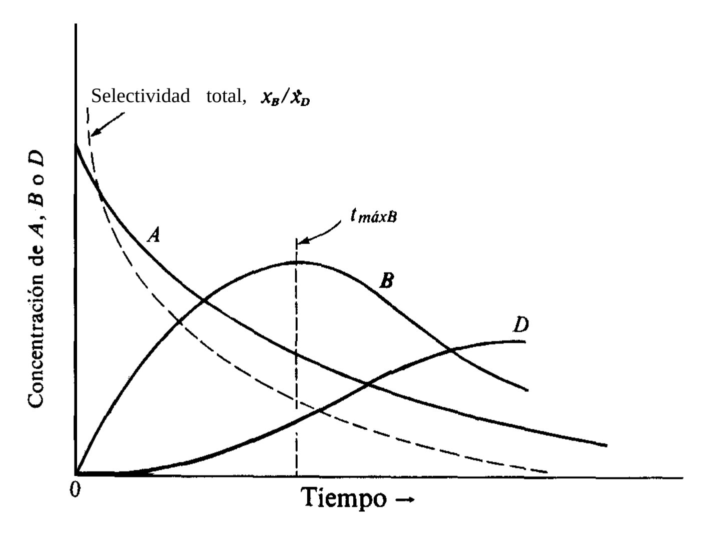


Fig. 2-7 Concentraciones en función del tiempo para el sistema de reacciones consecutivas $A \rightarrow B \rightarrow D$ para $B = D = 0$ at $= 0$.

La temperatura de operación se mantendrá constante a 55 °C, las reacciones principales son las tres de sustitución que producen mono-, di-, y triclorobenceno.

1. $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5Cl + HCl$

2. $C_6H_5Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_6H_4Cl_2 + HCl$

3. $C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_3Cl_3 + HCl$

Investigando estas reacciones, MacMullin[34] encontró que los cocientes de las constantes tienen los siguientes valores a 55 °C:

$$\frac{k_1}{k_2} = 8.0 \qquad \frac{k_2}{k_3} = 30$$

Determine los rendimientos de cada producto en función del número de moles de cloro añadidas por mol de benceno cargado al reactor.[35] La retención en el condensador a reflujo es despreciable.

SOLUCIÓN:[36] El proceso descrito no es ni continuo ni por lotes, sino que es del tipo semicontinuo. Sin embargo, haciendo suposiciones que son razonablemente válidas, el problema puede reducirse a un reactor por lotes a volumen constante. Si la densidad de la solución permanece constante y el cloruro de hidrógeno se vaporiza y abandona la solución, el volumen de la reacción en fase líquida será constante. Entonces, se cumplen las restricciones de este capítulo y la Ec. (2-9) resulta una expresión apropiada para la velocidad. Supóngase que las reacciones son de segundo orden. Así, la velocidad de desaparición del benceno, dependiente totalmente de la primera reacción, es

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_B C_{Cl_2} \tag{A}$$

Análogamente, las velocidades netas de formación de mono-, di- y triclorobenceno (M, D y T) son

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_B C_{Cl_2} - k_2 C_M C_{Cl_2} \tag{B}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_M C_{Cl_2} - k_3 C_D C_{Cl_2} \tag{C}$$

[34] R. B. MacMullin, *Chem. Eng. Progr.*, *44*, 183 (1948).

[35] Desde el punto de vista de la determinación de las ecuaciones de velocidad a partir de datos experimentales, seria más apropiado invertir este ejemplo, es decir, requerir la evaluación de los cocientes de las constantes de velocidad a partir de curvas de composición dadas. En realidad, los cálculos involucrados son esencialmente los mismos para los dos casos.

[36] Este problema fue originalmente resuelto por MacMullin en una forma algo diferente.

$$\frac{dC_T}{dt} = k_3 C_D C_{Cl_2} \tag{D}$$

Estas cuatro ecuaciones de velocidad, junto con el balance de masa, pueden resolverse para los rendimientos buscados de los productos (en términos de la cantidad de benceno que ha reaccionado), eliminando el tiempo como variable. Las expresiones no pueden resolverse directamente para obtener composiciones en función del tiempo, debido a que no se conocen las magnitudes de las constantes de velocidad individuales (sólo se conocen sus cocientes). Aunque las ecuaciones de velocidad son de segundo orden, la concentración de cloro aparece en todas las expresiones y puede cancelarse. Por tanto, el sistema reaccionante es equivalente al sistema consecutivo de primer orden que se consideró anteriormente, con la diferencia de que se trata de tres reacciones.

Si la Ec. (B) se divide entre la (A), se obtiene

$$\frac{dC_M}{dC_B} = -1 + \frac{k_2}{k_1}\frac{C_M}{C_B} \tag{E}$$

Esto es similar a la Ec. (2-87), por lo que su solución puede escribirse inmediatamente refiriéndose a la Ec. (2-89). Por consiguiente, el rendimiento de monoclorobenceno es

$$x_M = \frac{C_M}{(C_B)_0} = \frac{k_1}{k_1 - k_2}\left\{\left(\frac{C_B}{(C_B)_0}\right)^{k_2/k_1} - \frac{C_B}{(C_B)_0}\right\}$$

Puesto que el volumen del líquido reaccionante es constante, la concentración es proporcional al número de moles. Además, todos los rendimientos son los cocientes de la concentración entre la concentración inicial del benceno. Por tanto, $C_M/(C_B)_0 = n_M/(n_B)_0$, etc. Puesto que $(n_B)_0 = 1.0$ mol, la ecuación anterior para x_M puede escribirse como

$$x_M = n_M = \frac{n_B}{1 - \alpha}(n_B^{\alpha-1} - 1) \tag{F}$$

donde $\alpha = k_2/k_1$.

Análogamente, la Ec. (C) puede dividirse entre la (A) para obtener

$$\frac{dn_D}{dn_B} = -\alpha\frac{n_M}{n_B} + \beta\frac{n_D}{n_B} \tag{G}$$

donde $\beta = k_3/k_1$. La Ec. (F) puede usarse en la Ec. (G) para reemplazar n_M por una función de n_B. Esto resulta en otra ecuación diferencial lineal de primer orden con respecto a n_D. Integrando esta expresión y observando que $(n_D)_0 = 0$ cuando $(n_B)_0 = 1$, se obtiene el rendimiento de D,

$$x_D = \frac{n_D}{(n_B)_0} = n_D = \frac{\alpha}{1 - \alpha}\left(\frac{n_B}{1-\beta} - \frac{n_B^{\alpha}}{\alpha-\beta}\right) + \frac{\alpha n_B^{\beta}}{(\alpha-\beta)(1-\beta)} \tag{H}$$

La concentración de triclorobenceno puede determinarse por diferencia, efectuando un balance de masa de los componentes aromaticos. Puesto que la concentración inicial de benceno es 1 .O y se produce 1 mol de cada olorobenceno por mol de benceno, la concentración mola1 es constante e igual a la unidad. Por consiguiente

$$1.0 = n_B + n_M + n_D + n_T \tag{I}$$

Las Ecs. (F) (H) e (1) dan las concentraciones de r_M, n_D y n_T en términos de n_B. La cantidad correspondiente de cloro **añadido** puede determinarse en base a un balance de masa de esta especie. Si n_{Cl_2} representa el total de moles de cloro **añadido** (o que ha reaccionado) por mol de benceno, entonces

$$n_{Cl_2} = n_M + 2n_D \ t\ 3n_T \tag{J}$$

Como ilustración de los cálculos numéricos se selecciona un punto para el cual ha reaccionado la mitad del benceno. Entonces n_B *= 0.5. Se* sabe que

$$\alpha = \frac{1}{8} = 0.125$$

$$\beta = \frac{k_3}{k_1} = \frac{k_3}{k_2}\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{30}\left(\frac{1}{8}\right) = 0.00417$$

Entonces, en la Ec. (F)

$$x_M = n_M = \frac{1}{1 - 0.125}\left(0.5^{0.125} - 0.5\right) = 0.477$$

Las Ecs. (H) e (1) dan

$$x_D = C_D = \frac{0.125}{1 - 0.125}\left(\frac{0.5}{1 - 0.00417} - \frac{0.50^{0.125}}{0.125 - 0.00417}\right) + \frac{0.125(0.50)^{0.00417}}{(0.125 - 0.00417)(1 - 0.00417)} = 0.022$$

$$n_T = 1 - n_B - n_M - n_D = 1 - 0.50 - 0.477 - 0.022 = 0.001$$

Finalmente, de la Ec. (J),

$$n_{Cl_2} = 0.477 + 2(0.022) + 3(0.001) = 0.524$$

Por tanto, con 0.524 mol de cloro que ha reaccionado por mol de benceno, la mayoría del producto es monoclorobenceno, poco diclorobenceno y una cantidad despreciable de triclorobenceno.

Para obtener la composición a tiempos mas prolongados, hacemos que n_B = 0.001. Entonces, procediendo en la misma forma, la mayoría del producto es

Tabla 2-11 Composición de bencenos clorados

	Fracciones molares o rendimientos por mol de benceno							
Compuesto	1.0	0.50	0.10	0.01	0.001	10^{-4}	10^{-10}	10^{-20}
Monoclorobenceno	0	0.417	0.745	0.632	0.482	0.362	0.064	0.004
Diclorobenceno	0	0.022	0.152	0.353	0.509	0.625	0.877	0.852
Triclorobenceno	0	0.001	0.003	0.005	0.008	0.013	0.059	0.144
Total	1.000	1.000	1.000	1.000~	1.000	1.000	1.000	1.000
moles de cloro usados por mol de benceno original	0	0.524	1.06	1.35	1.52	1.65	1.99	2.14

mono-y-diclorobenceno con muy poco producto triclorobenceno sustituido. En la Tabla 2-11 se resumen los resultados para un intervalo de valores de n_{Cl_2} hasta de 2.14. Nótese que el rendimiento máximo del producto monoclorado se obtiene cuando ha reaccionado aproximadamente 1 mol de Cl,, y el rendimiento máximo del producto diclorado resulta cuando han reaccionado unas 2 moles de Cl,. Las selectividades para cualquier par de productos pueden determinarse fácilmente tomando el cociente de los rendimientos, Ec. (2-73). Puesto que el problema se resolvió en base a 1 mol del benceno inicial, n_M, n_D y n_T son también equivalentes a fracciones molares.

2-12 Precisión de las mediciones cinéticas

Los errores de los datos experimentales pueden provenir de eventos fortuitos o de dificultades inherentes del sistema. Este último tipo puede corregirse una vez que se conoce el funcionamiento del sistema. Por ejemplo, en los estudios cinéticos, las velocidades erróneas pueden ser causadas por alguna reacción desconocida que se verifique en grado apreciable, y que no esté considerada en el tratamiento de los datos. Los errores casuales, tales como las fluctuaciones de temperatura de un termostato, pueden reducirse mejorando la técnica y los aparatos, pero por lo general no pueden eliminarse completamente. Estos errores casuales residuales pueden evaluarse en base a la precisión de las observaciones experimentales. Es importante en la.cinética poder calcular la precisión de las velocidades de reacción, de las constantes de velocidad y de las energías de activación, a partir de los errores en las mediciones.

Considérese como ilustración la precisión de las constantes de velocidad. El error fraccionario de la variable dependiente Ω, que es una función de las variables independientes α_i, está dado por

$$\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)^2 = \sum_{i=1}^{m} \left[\frac{\partial(\ln \Omega)}{\partial(\ln \alpha_i)}\right]^2 \left(\frac{\Delta\alpha_i}{\alpha_i}\right)^2 \qquad (2\text{-}91)$$

El primer paso para usar esta expresión consiste en la relación entre la cantidad de la cual queremos conocer su precisión, y las observaciones experimentales usadas. En

el caso de nuestro ejemplo, esto equivale a la relación entre la constante de velocidad y la velocidad y las concentraciones. Supóngase que la reacción es de segundo orden y que corresponde a la forma

$$\mathbf{r} = k_2 C_A C_B$$

Entonces, la relación requerida es

$$k_2 = \frac{\mathbf{r}}{C_A C_B} \tag{2-92}$$

donde $\mathbf{r}$, C_A y C_B son las tres variables independientes (α_i), y k es la variable dependiente (Ω). Evaluando las derivadas parciales con la Ec. (2-92) y sustituyéndolas en la Ec. (2-91) se obtiene

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 = \left[\frac{\partial(\ln k)}{\partial(\ln \mathbf{r})}\right]^2 \left(\frac{\Delta \mathbf{r}}{\mathbf{r}}\right)^2 + \left\{\frac{\partial(\ln [k])}{\partial(\ln [C_A])}\right\}^2 \left(\frac{\Delta C_A}{C_A}\right)^2 + \left\{\frac{\partial(\ln k)}{\partial(\ln C_B)}\right\}^2 \left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2$$

o

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 = \left(\frac{\Delta \mathbf{r}}{\mathbf{r}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_A}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2 \tag{2-93}$$

Este resultado muestra que los cuadrados de los errores fraccionarios de las mediciones individuales son aditivos. Si la precisión de las mediciones de velocidad es 8% y la de cada concentración es 4%, el error de k será

$$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 = 0.08^2 + 0.04^2 + 0.04' = 0.0096$$

$$\frac{\text{Ak}}{k} = 0.098 \qquad \text{or } 9.8\%$$

La velocidad no es una medición directa, sino que se calcula a partir de observaciones de variables tales como el tiempo y la concentración. Su precisión, que en este ejemplo se fijó arbitrariamente en 8%, debe estar basada en una evaluación similar a la que se ilustró para obtener el error de k.

La evaluación de k en base a datos de velocidades y concentraciones debe llevarse a cabo con métodos estadísticos apropiados, siempre y cuando se cuente con suficiente número de datos. Por ejemplo, la Ec. (2-92) muestra que existe una relación lineal entre el producto $C_A C_B$ y $\mathbf{r}$. Por tanto, k_2 debe determinarse a partir de la pendiente de la línea de r en función de $C_A C_B$ determinada en base del método de la me-. dia de los cuadrados mínimos para establecer la mejor curva a través de los puntos experimentales. En el Ej. 2-1 se ilustró esta técnica para la curva de la ecuación de Arrhenius de datos k-T para evaluar la energía de activación.

Los errores de la energia de activación pueden evaluarse en base a la ecuación de Arrhenius, mediante el mismo procedimiento descrito para la determinación de los

errores de k. La precisión de E dependerá de la incertidumbre de k y T. Puesto que E se basa en diferencias de los valores de k y T, los mismos errores de estas dos variables resultarán en errores de E más bajos al aumentar el intervalo de temperatura cubierto por los datos.

BIBLIOGRAFIA

Benson, S. W., "The Foundation of Chemical Kinetics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1960. En las páginas 50-53 se define e ilustra la hipótesis del estado estacionario que se mencionó en la Sec. 2-3. En el Cap. XII se consideran en detalle la teoría de las colisiones, las complicaciones relacionadas con la distribución de energía de las moléculas y el factor estérico y los resultados se comparan ampliamente con los de la teoría del estado de transición.

-"Thermochemical Kinetics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968. Propone medios para estimar las constantes de velocidad de diversas reacciones homogéneas.

Boudart, Michel, "Kinetics of Chemical Processes," Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1968. Presentación concisa de los conceptos fundamentales de la cinética para reacciones homogéneas y heterogéneas, incluyendo un capítulo sobre aplicación y validez de la hipótesis del estado estacionario.

Frost, A. A., y Pearson, R. G., "Kinetics and Mechanism," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961. Proporciona una excelente discusión de los mecanismos de reacción y sus aplicaciones.

Laidler, K. J., "Chemical Kinetics," 2a. ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 1965. Texto general sobre cinética química.

Semenov, N. M., "Problems in Chemical Kinetics and Reactivity," Vols. I y II, traducido por M. Boudart, Princeton University Press, Princeton. N. J., 1958. Proporciona amplia información relativa a las teorías cinéticas y-datos experimentales.

PROBLEMAS

2-1. Una regla general muy común es que la velocidad de reacción se duplica por cada 10 °C de aumento en la temperatura. ¿Qué energía de activación sugeriría esto a una temperatura de 25 °C?

2-2. Se ha encontrado que la velocidad de la reacción total $A + 2B \rightarrow C$ es de primer orden con respecto tanto a A como a B ¿Qué mecanismos sugieren estos resultados?

2-3. La reacción total de la descomposición térmica del acetaldehído es

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

La secuencia de reacciones en cadena constituidas por etapas elementales que se propone para explicar la descomposición es:

Iniciación

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot + CHO\cdot$$

Propagación

$$CH_3\cdot + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_3CO\cdot + CH,$$

$$CH_3CO\cdot \xrightarrow{k_3} CH,. + CO$$

Terminación

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$

Use la hipótesis del estado estacionario para desarrollar la expresión de la velocidad total de descomposición. ¿Concuerdan el orden y la estequiometría?

2-4. Usando la teoría de las colisiones, calcule la constante de velocidad a 300 K para la descomposición del yoduro de hidrógeno, suponiendo que un diámetro de colisión de 3.5 *A* y una energía de activación de 44 cal-kg (en base a una constante de velocidad en unidades de concentración).

2-5. La dimerización homogénea del butadieno ha sido estudiada por varios investigadores,[37] encontrandose que tiene una energía de activación experimental de 23 960 cal/mol g, de acuerdo con la velocidad específica de reacción:

$$k = {}^{9}\ 2 \times 10^9 e^{-23\ 960/R_gT} \qquad cm^3/(mol\ g)(s)$$

(en base a la desaparición del butadieno). (*a*) Use la teoría del estado de transición para predecir un valor de A a 600 K, para compararlo con el resultado experimental de 9.2 x 10^9. Suponga que la estructura del complejo activado es

CH, -CH-CH-CH, -CH, -CH-CH-CH,

y use el método de contribución de grupos (véase la Sec. 1-4) para estimar las propiedades termodinámicas requeridas. (b) También prediga el valor de A a 600 K, usando la teoría de las colisiones, y compárelo con el resultado experimental. Suponga que el diámetro efectivo de colisión es de 5 $\times 10^{-8}$ cm.

2-6. A partir de la teoría del estado de transición y de la siguiente información termodinámica, calcule la constante de velocidad para las reacciones unimoleculares que se especifiquen. Suponga comportamiento de gas ideal.

Reacción	*T*, K	AH', cal/mol g	AS, cal/(mol g)(K)
Descomposición de la azida metílica, CH_3N_3	500	42 500	8.2
Descomposición del éter dimetilico, CH_3OCH_3	780	56900	2.5

REFERENCIA: 0. A. Hougen y K. M. Watson, "Chemical Process Principies," Vol. III, "Kinetics and Catalysis," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947.

[37] W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3863 (1932); G. B. Kistiakowsky y F. R. Lacher *J. Am. Chem.* Sor., **58**, 123 (1936); J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky y W. H. Mears. *J. Chem. Phys.*, **5**, 682 (1937).

2-7. La reacción reversible de segundo orden

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

tiene las siguientes constantes de velocidad directas

$$k_2 = \begin{array}{ll} 10.4 \text{ L/(mol g)(s)} & \text{a } 230\ ^\circ\text{C} \\ 45.4 \text{ L/(mol g)(s)} & \text{a } 260\ ^\circ\text{C} \end{array}$$

Los cambios de entropía y entalpía en estado normal para la reacción total, son aproximadamente independientes de la temperatura, y están dados por ΔH^o = 8400 cal/mol g y ΔS^o = -2.31 cal/(mol g)(K). Obtenga las expresiones para las constantes de la velocidad, tanto directa como inversa, como funciones de la temperatura.

2-8. Svirbely y Roth[38] estudiaron la reacción

$$CH_3COCH_3 + HCN \leftrightarrows (CH_3)_2C\begin{matrix} CN \\ OH \end{matrix}$$

en solución acuosa. En una corrida con concentraciones iniciales 0.0758 normal para HCN y 0.1164 normal para acetona, se obtuvieron los siguientes datos:

t, min	4.31	13.2	172.5	265.4	346.7	434.4
C_{HCN}, normal	0.0748	0.0710	0.0655	0.0610	0.0584	0.0557

Determine una ecuación de velocidad razonable a partir de estos datos. (K_c = 13.87 L/(mol)

2-9. En la siguiente tabla se muestran los datos cinéticos a 25 °C para la conversión de bromuro de ter-butilo a alcohol ter-butílico en un disolvente de 90% acetona y 10% de agua:

Tiempo, h	Conc. de $(CH_3)_3CBr$ g mol/L
0	0.1039
3.15	0.0896
4.10	0.0859
6.20	0.0776
8.20	0.0701
10.0	0.0639
13.5	0.0529
18.3	0.0353
26.0	0.0270
30.8	0.0207

La reacción es

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$$

[38] *J. Am. Chem. Soc., 75, 3109* (1953).

Proponga una ecuación de velocidad que concuerde con estos datos.

2-10. La velocidad de esterificación de ácido acético y alcohol se puede aumentar con HCl como catalizador homogéneo. A 100 °C, la velocidad de la reacción directa es

$$r_2 = k_2 C_H C_{CH} \text{ moles g/(L)(min)}$$
$$k_2 = 4.76 \times 10^{-4} \text{ L/(mol g)(min)}$$

y la velocidad de la reacción inversa de

$$r'_2 = k'_2 C_E C_W \text{ moles g/(L)(min)}$$
$$k'_2 = 1.63 \times 10^{-4} \text{ L/(mol g)(min)}$$

donde C_H = concentración del ácido acético
C_{OH} = concentración del alcohol
C_E = concentración del éster
C_W = concentración del agua

Una mezcla inicial consta de masas iguales de 90% en peso de solución acuosa de ácido y 95% en peso de solución de etanol. Calcule la conversión de ácido a éster para diversos tiempos de reacción, en condiciones de volumen constante. Suponiendo una miscibilidad completa, estime la conversión de equilibrio.

2-11. Se han **reportado**[39] los siguientes datos para la reacción reversible (a 64 "C) entre el **etóxido** de sodio **($NaOC_2H_5$)** y el **yoduro** de etildimetilsulfonio **$C_2H_5(CH_3)_2SI$** usando etanol como disolvente

Tiempo	Concentraciones*	
mm	$NaOC_2H_5$	$C_2H_5(CH_3)_2SI$
0	22.55	11.53
12	20.10	9.08
20	18.85	7.83
30	17.54	6.52
42	16.37	5.35
51	15.72	4.10
63	14.96	3.94
100	11.02	0

Hay dos posibles reacciones irreversibles:

$$NaOC_2H_5 + C_2H_5(CH_3)_2SI \rightarrow NaI + C_2H_5OC_2H_5 + S(CH_3)_2$$
$$NaOC_2H_5 + C_2H_5(CH_3)_2SI \rightarrow NaI + C_2H_5OH + C_2H_4 + S(CH_3)_2$$

Todo indica que la velocidad de reacción es la misma para ambos casos. **¿Qué** ecuación de velocidad sugieren estos datos? Use el método de integración.

2-12. Resuelva el Prob. 2-11 con el método diferencial

[39] E. E. Hughes y cok, *J. Chem. Soc.*, *2072* (1948).

[40] **Los valores que se dan son proporcionales a las concentraciones en moles/L.**

213. Las constantes de velocidad directa k y las constantes de equilibrio K de las dos reacciones reversibles consecutivas

$$1.\quad A \leftrightarrows B$$
$$2.\quad B \rightleftarrows C$$

en fase líquida son

$$k_1 = 1 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1} \qquad K_1 = 0.8$$
$$k_2 = 1 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1} \qquad K_2 = 0.6$$

Si la concentración inicial de A es 1 .O molal, trace una **gráfica** de la concentración de A en función del tiempo desde 0 hasta 1000 **min.** Ambas reacciones son de primer orden.

2-14. Se estudia la descomposición térmica del óxido nitroso (N_2O) en fase gaseosa a 1030 K en un recipiente a volumen constante y con diversas-presiones iniciales de N_2O. Los datos de vida media que se obtienen son:

p_0, mmHg	52.5	139	290	360
$t_{1/2}$, s	860.0	470	255	212

Determine una ecuación de velocidad que concuerde con estos datos.

215. Se ha postulado que la descomposición térmica del éter dietílico se verifica por medio del siguiente mecanismo en cadena:

Iniciación

$$(C_2H_5)_2O \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot + \cdot CH_2OC_2H_5$$

Propagación

$$CH_3\cdot + (C_2H_5)_2O \xrightarrow{k_2} C_2H_6 + \cdot CH_2OC_2H_5$$
$$CH_2OC_2H_5 \xrightarrow{k_3} CH_3\cdot + CH_3CHO$$

Terminación

$$CH_3\cdot + \cdot CH_2OC_2H_5 \xrightarrow{k_4} \text{productos finales}$$

Muestre que la hipótesis del estado estacionario indica que la velocidad de descomposición es de primer orden con respecto a cualquiera de las concentraciones.

216. Considérese la siguiente secuencia de reacciones:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$$

Determine los perfiles de concentración en función del tiempo para ***A, B,*** C y ***D*** en un computador analógico. Resuélvase el problema mediante el siguiente procedimiento:

Etapa 1. Para limitar el intervalo de variables de 0 a 1.0, transforme primero las ecuaciones diferenciales que expresan la velocidad, a formas adimensionales usando las nuevas variables.

$$A^* = \frac{C_A}{(C_A)_0} \qquad B^* = \frac{C_B}{(C_A)_0} \qquad C^* = \frac{C_c}{(C_A)_0} \qquad D^* = \frac{C_D}{(C_A)_0} \qquad t^* = k_1 t$$

donde $(C_A)_0$ es la concentración inicial de A. Nótese que las condiciones iniciales son $t^* = 0$, $A^* = 1$, y $B^* = C^* = D^* = 0$.

Etapa 2. Prepare un diagrama de bloques mostrando la red de conexiones de los integradores, invertidores, sumadores y potenciómetros necesarios para resolver las ecuaciones diferenciales de A^*, B^*, C^* y D^*. Supóngase que $k_2/k_1 = k_3/k_1 = 1.0$.

Etapa 3. Distribuya la red de conexiones de un computador analógico de acuerdo con el diagrama de bloques, y obtenga las gráficas de A^*, B^*, C^* y D^* en función de t^* en un osciloscopio o en un graficador xy.

2-17. Resuelva el Prob. 2-16 por integración analítica de las ecuaciones diferenciales (en sus formas adimensionales).

2-18. Las soluciones acuosas de diazobenceno se descomponen irreversiblemente de acuerdo a la reacción

$$C_6H_5N_2Cl(aq) \rightarrow C_6H_5Cl(aq) + N_2(g)$$

La cinética es de primer orden. En un experimento[41] a 50 °C, la concentración inicial de $C_6H_5N_2Cl$ fue de 10 g/L y se obtuvieron las siguientes cantidades de N_2:

Tiempo de reacción, min	6	9	12	14	18	20	22	24	26	30
N_2 producido, cm^3 a 50 °C, 1 atm	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3	43.3	45.0	46.5	48.4	50.3

La descomposición completa de la sal diazo produjo 58.3 cm^3 de N_2. Calcule un valor exacto de la constante de velocidad.

2-19.[42] Supóngase que se estudia cinéticamente una reacción gaseosa entre A y B, efectuando mediciones isotérmicas del periodo de vida media de diferentes composiciones iniciales de reactantes. Los resultados para cada una de las cuatro diferentes condiciones iniciales son como sigue:

$(p_A)_0$, mmHg	500	125	250	250
$(p_B)_0$, mmHg	10	15	10	20
$(t_{1/2})_B$, min	80	213	160	80

Si la velocidad es de primer orden con respecto al componente A y de segundo orden con respecto a B, ¿cuál es el valor numérico de la velocidad específica de reacción?

2-20.[43] La descomposición del bióxido de nitrógeno corresponde auna ecuación de velocidad de segundo orden. Los datos a diferentes temperaturas son como sigue:

---

[41] 0. A. Hougen y K. M. Watson, "Chemical Process Principles," Vol. III, "Kinetics and Catalysis," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947.

[42] De A. A. Frost y R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism," John Wiley & Sons, Inc., New York 1953 (con permiso).

[43] Ibid.

T, K	592	603	627	651.5	656
k_2 ; $cm^3/(mol\ g)(s)$	522	755	1700	4020	5030

Calcule la energía de activación E en base a esta información, considerando que la reacción es

$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$$

2-21. Los reactantes A y B se introducen en un recipiente de reacción a tiempo de cero, donde $(C_A)_0 = (C_B)_0$. Se verifican las siguientes reacciones a densidad constante:

$$1.\ A + B \xrightarrow{k_1} C$$

$$2.\ A + C \xrightarrow{k_2} D$$

donde C es el producto deseado. Si ambas reacciones son de segundo orden, obtenga una expresión para la selectividad de C con respecto a D en términos de la concentración total de A. Determine también la conversión total a la cual la selectividad alcanzará un máximo cuando $k_2/k_1 = 1.0$. ¿Se obtendrá la máxima conversión de A a C a la misma conversión total correspondiente al valor para el cual la selectividad de C con respecto a D llega al mbimo?

2-22. El sistema de reacciones irreversibles, de primer orden y paralelas

$$1.\ A \xrightarrow{k_1} B$$

$$2.\ A \xrightarrow{k_2} C$$

consta de tres componentes, por lo que el curso de la reacción se puede representar de modo conveniente en un diagrama triangular.[44] Supóngase que sólo hay A inicialmente presente a una concentración $(C_A)_0$. Suponga también una densidad constante, por lo que la suma de las concentraciones de todos los componentes sera constante e igual a $(C_A)_0$. Considerese que uno de los vértices del triangulo equilátero representa una mezcla reaccionante que contiene 100% A, el segundo 100% B y el tercero 100% C. Use las Ecs. de la Sec. 2-11 para mostrar la forma en que se puede representar la mezcla reaccionante en el diagrama. Trace el curso de la reacción desde cero hasta la conversión total de A cuando $k_2/k_1 = 2$. ¿Qué curso se seguiría si $k_2/k_1 = 0$?

2-23. La reacción

$$A_2 + 2B \rightarrow 2C$$

se verifica con el mecanismo

$$1.\ A_2 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2A$$

$$2.\ A + B \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C$$

[44] La representación del curso de reacciones en diagramas triangulares se describe con todo detalle en Kramers y Westerterp, "Chemical Reactor Design and Operation," Pág. 47, Academic Pres, Inc., New York, 1963.

Si la primera etapa es reversible y lenta con respecto a la segunda etapa reversible, ¿cuál será la ecuación de velocidad para la desaparición neta de A?

244. Supóngase que las reacciones consecutivas de primer orden que se describen en la Sec. 2-11 se verifican a densidad constante en un reactor por lotes con una mezcla inicial que solamente contiene A a una concentración $(C_A)_0$. Trace en un diagrama triangular los cursos de la reacción para los tres casos: k_3/k_1 = 0.5, 1.0 y 2.0.

2.25. Las reacciones de segundo orden

$$1.\quad A + B \xrightarrow{k_1} C$$

$$2.\quad A + A \xrightarrow{k_2} A_2$$

se verifican a densidad constante, con una mezcla inicial que sólo contiene A y B a concentraciones iguales. Para el caso de un reactor por lotes, trace el curso de la reacción en un diagrama triangular para $k_2/k_1 = 1.0$.

2-26. El mecanismo para la descomposición del ozono puede escribirse como

$$0, \xrightarrow{k_1} O + O_2$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

Suponga que la segunda etapa es independiente de la concentración de ozono (debido a condiciones experimentales especiales en el sistema de laboratorio). Entonces, se puede aplicar una constante de velocidad de primer orden, $k_3 = k_2 C_{O_3}$.

(*a*) Resuelva las ecuaciones de velocidad para obtener C_{O_3}, C_O y C_{O_2} en función del tiempo, en condiciones tales que $C_{O_2} = C_O = 0$ y $C_{O_3} = (C_{O_3})_0$, cuando $t = 0$.

(b) Trace curvas para $C_{O_3}/(C_{O_3})_0$, $C_{O_2}/(C_{O_3})_0$ y $C_O/(C_{O_3})_0$ en función del tiempo para $k_1 = 10^3\ (s)^{-1}$ y $k_3 = 10^3 = 10^3\ (s)^{-1}$.

(c) Después suponga que el átomo de oxígeno es muy reactivo con respecto al ozono, por lo que $k_3 = 10^6\ (s)^{-1}$. Trace nuevamente las curvas de concentración en función del tiempo para las tres especies.

(*d*) ¿Cuáles son los tiempos, $t_{máx}$, en los cuales la concentración de oxígeno atómico alcanza un máximo para los dos valores de k_3? ¿Cuáles son las concentraciones máximas de oxígeno atómico?

(e) ¿A qué valores tenderían $t_{máx}$ y $(C_O)_{máx}$ cuando $k_3/k_1 \to \infty$. Suponga que la teoría de la aproximación de estado estacionario es aplicable a este sistema, considerando al oxígeno atómico como intermediario reactivo. ¿Qué se puede decir con respecto a los valores de k_3 y k_1 para que esta aproximación sea válida?

2-27. La reacción gaseosa H_2 + Br, $\rightleftharpoons$ 2HBr ha sido estudiada con gran detalle, empezando con los trabajos de Bodenstein y Lind.[45] Estos investigadores demostraron que la velocidad podía representarse con la ecuación

$$r = \frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{k_2 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + k_i C_{HBr}/C_{Br_2}}$$

Esta expresión con un término de denominador que incluye concentraciones sugiere que existe un mecanismo complicado. Se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacciones atómicas en cadena

[45] M. Bodenstein y S. C. Lind, Z. *Physik Chem.* 57, 168 (1906).

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br\cdot \qquad \text{(iniciación)}$$

$$Br\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} H\cdot + HBr$$

$$H\cdot + Br_2 \xrightarrow{k_3} Br\cdot + HBr$$

$$H\cdot + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br\cdot$$

$$2Br\cdot \xrightarrow{k_5} Br_2 \qquad \text{(terminación)}$$

Por otra parte, también se ha sugerido el siguiente conjunto de reacciones reversibles para este mecanismo:

$$Br_2 + M \underset{k_{6'}}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} 2Br + M \qquad \text{(iniciación)}$$

$$Br\cdot + H_2 \underset{k_{7'}}{\overset{k_7}{\rightleftarrows}} HBr + H$$

$$H\cdot + Br_2 \underset{k_{8'}}{\overset{k_8}{\rightleftarrows}} HBr + Br$$

donde Mes cualquier molécula gaseosa con suficiente energía para provocar la disociación del Br_2 a Br.

Demuestre que ambos mecanismos conducen a la ecuación de velocidad propuesta por Bodenstein y Lind.

2-28. Considtrese que la fotocloración del propano se verifica de acuerdo con las reacciones descritas en la Sec. 2-8. Si la etapa de terminación que controla es la terminación heterogénea de radicales cloro,

$$Cl + \text{pared} \rightarrow \text{producto final}$$

obtenga una ecuación de velocidad para la reacción total. ¿Cuál sería la forma de la ecuación de velocidad si la terminación homogénea de segundo orden de Cl fuera la que controlara (es decir, de acuerdo con la reacción $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$)?

2-29. Se estudia la cinética de una reacción irreversible de segundo orden y en fase liquida $A + B \rightarrow C$ en un aparato de volumen constante. Empezando con concentraciones iguales de 1.0 mol/L de A y B, la reacción se suspende después de 30 min, cuando ha desaparecido un 20% de los reactantes. Los errores casuales serán del orden de 5 s en las lecturas de tiempo y de 0.002 mol/L en las mediciones de concentración. Estime el error fraccionario de las constantes de velocidad calculadas en base a estos datos.

230. Considere la secuencia de reacciones

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

donde ambas reacciones son de primer orden e irreversibles. Las reacciones se verifican isotérmicamente en condiciones homogéneas con buena agitación.

Se desea establecer un conjunto de criterios con respecto a los valores permisibles de las constantes de velocidad, para la aplicación de la aproximación del estado estacionario (para el componente B), para calcular la velocidad de producción de C. En forma más especifica, su-

ponga que la aproximación es satisfactoria cuando el cociente $(C/A_0)_e/(C/A_0)_s \geq \beta$, donde β es cercano pero inferior a la unidad. Suponga también que los criterios deben ser **válidos** para todos los tiempos de reacción correspondientes a conversiones de *A* mayores de α (α tiene un valor cercano a cero). Desarrolle un criterio para un reactor por lotes con la condición inicial $A = A_0$, B = C = 0, donde *A, B* y C representan concentraciones de los componentes. La relación de concentraciones $(C/A_0)_e$ es el valor exacto y $(C/A_0)_s$ es el resultado de la aproximación de estado estacionario.

3

FUNDAMENTOS DE DISEÑO Y ECUACIONES DE CONSERVACION DE LA MASA PARA REACTORES IDEALES

La primera parte de este capítulo presenta un análisis de tipo cualitativo del diseño de reactores -interrogantes que el ingeniero químico debe contestar antes de poder proponer el equipo y las condiciones de operación adecuadas-. Después de esto, se introduce el concepto fundamental del diseño de reactores. Esto equivale al uso de los principios de conservaciónpara predecir el funcionamiento del reactor. El tratamiento cuantitativo de este capítulo esta limitado a la operación isotérmica de dos tipos de reactores ideales (tanque con agitación y flujo tapón), aunque en la Sec. 3-5 se discuten ilustraciones de desviaciones con respecto a los tipos ideales. El único principio de conservación que se requiere es el balance de masas. En el Cap. 4 se estudian las reacciones múltiples, los reactores múltiples y las variaciones para reactores no isotérmicos. Después, en el Cap. 5, se considera el tratamiento cuantitativo para reactores no isotérmicos. Esto requiere la aplicación del principio de conservación de la energía además del de la masa. Puesto que las condiciones no isotérmicas son bastante comunes en los reactores de flujo, en la última parte de este capítulo (Sec. 3-7) se discuten en forma general los efectos de la temperatura para no dar la impresión de que el funcionamiento de un reactor puede predecirse exclusivamente en base a las ecuaciones de conservación de la masa.

Aun cuando las ilustraciones de los Caps. 3 a 5 corresponden a reacciones homogéneas, la forma de las ecuaciones de conservación suele ser aplicable en forma general. De esta manera, en los capítulos subsecuentes sobre sistemas heterogéneos, nos referiremos con frecuencia a las ecuaciones de los Caps. 3 y 5.

Las ecuaciones de conservación de la masa incluyen un término que involucra a la velocidad de la reacción. Esta velocidad es la misma propiedad de los sistemas que se definió en el Cap. 2. De hecho, para un reactor por lotes con buen mezclado operando a volumen constante, la ecuación de conservación se reduce a exactamente la misma expresión, que relaciona la concentración con la velocidad, tal como se discutió en el Cap. 2 [Ec. (2-1)]. Para otros tipos de reactores y condiciones de operación, veremos que la velocidad está relacionada con las concentraciones en el reactor de una manera diferente.

3-1 Diseño de reactores

Las primeras decisiones que se deben de hacer en el diseño se refieren a la selección del tipo de reactor y del método de operación. En la Sec. 1-5 se discutieron los tipos más comunes y los métodos de operación, al estudiar la clasificación de los reactores. El siguiente paso consiste en evaluar el ***funcionamiento del reactor,*** esto es, su tamaño, la composición de la corriente de producto y las condiciones de operación requeridas. Entre estas últimas se incluyen las temperaturas, las presiones y las composiciones dentro del reactor. Las primeras decisiones son imposibles si no se llevan a cabo cálculos de funcionamiento para diversos tipos de reactores. En última instancia, la selección del reactor puede tener que hacerse en base a utilidades, grado de seguridad y factores ambientales. El tipo de sistema reaccionante puede ser un factor primario en la determinación del tipo de reactor y del método de operación. Por ejemplo, los reactores de tanque operados por lotes, no son comunes para reacciones en fase gaseosa debido a que los rendimientos de productividad serían económicamente muy bajos. En contraste, estos reactores son muy adecuados para reacciones en fase líquida con materiales costosos (por ejemplo, en la industria farmaceutica) o en operaciones en las que el control preciso de las condiciones es de más importancia que los costos de mano de obra.[1]

Los datos disponibles suelen consistir de la temperatura, presión y composición de las corrientes de alimentación, además de sus velocidades de flujo (o bien la carga inicial para un reactor por lotes). Esta información, junto con la productividad requerida para el producto deseado, constituyen las ***condiciones de diseiio.*** Con estos datos y el tipo de reactor propuesto y el método de operación, es posible evaluar el funcionamiento del reactor. Para los reactores ideales que se consideran en este capítulo, la evaluación sólo requiere resolver las ecuaciones de conservación de la masa.

Pueden existir muchas combinaciones de tamaño y condiciones de operación para un tipo específico de reactor que satisfaga las condiciones de diseño. El diseño óptimo desde el punto de vista de las utilidades financieras depende de las materias primas, de los costos de inversión y de operación y del valor de los productos finales en el mercado. Primero es necesario establecer el método de cálculo para el funcionamiento del reactor para después aplicar una técnica de optimización que determine el diseño más provechoso.

Generalmente, algunas de las condiciones, tales como la composición de la alimentación, cambian con el tiempo. Estos cambios pueden ser abruptos, tal como el que resultaría al sustituir un tanque de alimentación por otro en el que el material almacenado tuviera una composición diferente, o pueden ser cambios ligeros de tipo cíclico. El problema del ***control del reactor*** consiste en determinar la forma en que se deben variar las condiciones de operación, de tal manera, que el reactor regrese a sus condiciones de funcionamiento óptimo en el menor tiempo posible. La primera decisión radica en cuales son las condiciones de operación que deberán usarse como puntos de control; después de esto se establece una política o estrategia para reducir las

---

[1] Si se desea profundizar en los detalles de las ventajas y desventajas, tanto prácticas como técnicas, de los reactores de tipo tanque, se recomienda consultar la obra "Chemical Reactor Design for Process Plants," Cap. 8, de H. F. Rase, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

fluctuaciones, llevando las utilidades al máximo. El procedimiento de control resultante puede ser manual. Por otra parte, puede ser un método semicomputarizado, en el cual se utiliza la computadora para obtener rápidamente el valor de la función que determina las utilidades, pero los cambios indicados con respecto a las condiciones de operación se llevan a cabo manualmente. También puede ser un procedimiento digital directo o de circuito cerrado, en el cual los ajustes de las condiciones de operación se efectúan automáticamente en respuesta a la señal de la computadora. Para que sean satisfactorios, todos los procedimientos de control requieren un conocimiento de la forma en que se diseña el reactor para un conjunto de condiciones constantes de disefio.

El disefio óptimo requiere un trabajo numérico repetitivo; por tanto, la computación mecánica simplifica notablemente la tarea de optimización. En este libro nos limitaremos al problema de las respuestas a las interrogantes de disefio para un solo conjunto de condiciones de diseño. Aun para este enfoque tan limitado, encontraremos que las integraciones numéricas generalmente requieren cálculos repetitivos que se prestan para ser resueltos con equipo de computación.

Tal como se mencionó en la Sec. l-l, el primer paso en el procedimiento lógico para el diseño, consiste en obtener una expresión adecuada de la velocidad de los procesos de reacciones químicas, y esto requiere la obtención de datos experimentales. Esta información puede originarse en las siguientes formas:

1. *A partir de un reactor a escala de laboratorio, diseñado para operar a temperatura prácticamente constante.* Generalmente se seleccionan las condiciones de operación que faciliten la diferenciación de los efectos de difusión y de transferencia de calor (procesos físicos) de las mediciones experimentales, de tal forma que se pueda evaluar con precisión la velocidad del proceso químico. Este es el método que produce los mejores resultados. Todos los ejemplos del Cap. 2 son ilustraciones de este procedimiento; se asó un reactor isotérmico por lotes con un buen mezclado para obtener datos de concentración en función del tiempo. También pueden usarse reactores isotérmicos de flujo para obtener datos a partir de los cuales se puede establecer una ecuación de velocidad. En el Cap. 4 se estudia el análisis de datos obtenidos con estos reactores de flujo de laboratorio.
2. *A partir de un reactor a pequeña escala (planta piloto) en el cual se pueden variar la composición, la temperatura y la presión.* En este caso se requieren cálculos similares, aunque invertidos, a las etapas de diseño que se necesitan para evaluar la velocidad de la reacción química. La diferenciación precisa de los efectos de difusión y de transferencia de calor y de los procesos químicos intrínsecos puede ser una tarea difícil.
3. *A partir de un reactor a escala comercial que se pueda utilizar para este propósito.* Los problemas de la obtención de una expresión de la velocidad química son similares a los del método 2, pero suelen ser más severos, pues se cuenta con menos instrumentación y, por tanto, con menor cantidad de datos.

Como ilustración de los dos primeros métodos para obtener los datos necesarios para los cálculos de disefio, considérese la oxidación del bióxido de azufre. Supóngase que una mezcla de aire y SO, fluye sobre partículas de catalizador sólido en un reactor de flujo tubular. En el estudio a escala de laboratorio, los reactantes se harían

pasar sobre una pequeña cantidad de catalizador, y la velocidad de producción de trióxido de azufre se determinaría por medio de la medición de las velocidades de flujo y de las composiciones de las corrientes'de entrada y salida.[2] Esta velocidad de producción, dividida entre la masa del catalizador, representaría la velocidad de reacción,[3] por ejemplo, en gramos de trióxido de azufre por hora por gramo de catalizador. Este valor se aproximaría a una velocidad de punto mas bien que a un valor promedio, debido a que la cantidad de catalizador es suficientemente pequeña como para que los cambios de temperatura, presión y composición que se producen al pasar sobre el lecho de catalizador, sean similarmente pequeños.[4] En el segundo enfoque, la cantidad de catalizador en el reactor de la planta piloto es suficiente para originar una conversión considerable, y la temperatura, presión y composición cambiarían en forma apreciable a medida que la mezcla se pasa a través del reactor. Ya que la velocidad de reacción es una función de estas variables, cambiará de una sección a otra, y la producción medida de trióxido de azufre representa un valor integrado de todas las velocidades de punto. Reducir estos datos (llamados de conver*sión integral, o datos de reactor integral')* a información de velocidad, requiere un procedimiento que es en esencia la inversa de los cálculos de diseño. Podría aplicarse el método integral mencionado con el Cap. 2. Se supone primero una ecuación de velocidad que parezca promisoria. Después se integran las velocidades de punto con respecto al lecho catalítico, tomando en cuenta los efectos de la difusión y de la transferencia de calor que causan los cambios de composición y temperatura. Finalmente, se comparan las conversiones pronosticadas con los resultados experimentales. La repetición de este procedimiento producirá la ecuación para la velocidad de la etapa química. Debido a la inexactitud de estos cálculos, en especial cuando existen fluctuaciones de temperatura significativas, por lo general no es posible obtener una ecuación de velocidad totalmente satisfactoria.

Los datos obtenidos tanto con el equipo a escala de laboratorio como con una planta piloto, son bastante valiosos, y es muy común efectuar investigaciones en ambos antes de construir un reactor a escala comercial. El primero proporciona una mejor ecuación de velocidad y mayores conocimientos sobre la cinética de la reacción, es decir, indica al ingeniero con mayor precisión, cuáles son las variables que afectan a la velocidad de la etapa química, y en qué forma influyen en el curso de la reacción. Esta información es particularmente valiosa cuando se hace necesario predecir cómo se afectará un reactor de escala comercial por los cambios en las condiciones de operación no considerados específicamente en el trabajo de la planta piloto.

---

[2] En sistemas continuos, los reactores pequeños comúnmente se llaman *reactores diferenciales,* ya que los cambios de temperatura, presión y composición, respecto a la posición en el reactor, son pequeños.

[3] Para una reacción que requiera un catalizador solido, la velocidad se basa generalmente en una unidad de masa de catalizador en vez de una unidad de volumen, tal como se definió en el Cap. 2. Las dos velocidades están relacionadas por medio de la densidad global del lecho catalítico. (Véase el Cap. 9.)

[4] Nótese que los cambios en composición entre las corrientes de entrada y salida deben ser lo suficientemente amplios para permitir una medición precisa, de otra manera, la velocidad de conversión en el reactor no se puede establecer con precisión. Esta restricción impone una limitación en la utilidad del método. Si no se dispone de métodos analíticos precisos para determinar los pequeños cambios en la composición, no puede alcanzarse una aproximación apropiada al valor de punto.

El estudio a escala de laboratorio como única fuente'de información, deja al ingeniero dependiendo en alto grado de métodos de predicción para los efectos de los procesos físicos, mientras que los datos obtenidos con una planta piloto pueden proporcionar una comprobación de la viabilidad de los métodos de predicción.[5] A manera de ilustración, considérese el caso extremo en que los estudios cinéticos se lleven a cabo en un reactor de tanque por lotes con resistencias a la difusión, cuando la unidad comercial será un reactor de flujo tubular. Las velocidades de difusión no serán iguales en las condiciones de lotes y de flujo o continuo. Por tanto, la velocidad observada en el reactor por lotes no será directamente aplicable para los cálculos de diseño en la unidad comercial. Aunque es posible estimar la importancia de estos efectos para diferentes tipos de reactores, tal como se explica en el Cap. 10, las incertidumbres de las estimaciones pueden ser tan grandes que se hace deseable verificar experimentalmente los datos de la planta piloto. Existen problemas similares en cuanto a las diferencias de temperatura que se originan en las consideraciones de transferencia de calor. Aun cuando los estudios cinéticos se lleven a cabo en un sistema continuo similar al que se vaya a usar en la planta industrial, las investigaciones de planta piloto proporcionan información muy valiosa sobre factores tan importantes como la distribución de temperaturas en el reactor y el efecto de los diseños especializados para mejorar los procesos.[6]

Los procedimientos para obtener una ecuación de velocidad a partir de datos experimentales son muy similares a los métodos para diseñar un reactor a escala comercial usando una ecuación de velocidad disponible. En principio, uno es el inverso del otro. Sin embargo, si se usa una unidad de laboratorio para obtener la ecuación de velocidad, existe suficiente flexibilidad en el diseño para eliminar muchos de los efectos de transporte. Bajo este punto de vista, la interpretación de los datos de laboratorio es más simple que el problema del diseño del reactor.

3-2 Conservación de la masa en los reactores

El curso de una reacción puede detectarse analizando con régimen continuo la masa de una cierta especie molecular (reactante o producto). En un sistema de una sola reacción, uno de los reactantes suele ser el factor limitativo desde el punto de vista de su costo. Considérese, por ejemplo, el caso de la oxidación de SO_2 con aire, en donde el bióxido de azufre es el reactante limitativo. Claro está que se puede hacer un balance para cada componente y para la masa total, pero esto no es necesario, pues la composición de la mezcla reaccionante puede expresarse en términos de una variable, la conversión o el grado de verificación de la reacción, ξ (Sec. 2-1). Esto se hace usando la composición de los reactantes originales y la estequiometría de la reacción (véanse los Ejs. 3-1 y 3-2). Para sistemas de reacciones múltiples, se pueden necesitar los balances de masas de otros componentes.

---

[5] Bajo este punto de vista, el objetivo de la planta piloto consiste en obtener un modelo del reactor, esto es, una comprensión de la forma en que los procesos físicos afectan al funcionamiento del reactor. En contraste, el objetivo de un reactor a escala de laboratorio radica en obtener un modelo para la cinética química, esto es, una ecuación de velocidad.

[6] Para una discusión más detallada de las funciones de los reactores de laboratorio y de planta piloto, véase J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, 64, 78 (1968).

La conversión x es la fracción de un reactante que se ha transformado en productos. Cuando solamente se verifica una reacción, esta definición es clara y precisa. Cuando un reactante puede causar reacciones simultáneas o sucesivas con formación de diversos productos, tanto la conversión total de un reactante como las conversiones a productos específicos, resultan factores de gran importancia. La **conversión** a un producto específico se definió en el Cap. 2 como el rendimiento de dicho producto. Por ejemplo, en la oxidación de etileno con aire, los productos son óxido de etileno y bióxido de carbono. Se ha hecho costumbre referirse al ***rendimiento*** de óxido de etileno o a la ***conversión a*** óxido de etileno.

Ejemplo 3-1. El benceno líquido se **clora** burbujeando cloro gaseoso en un reactor de tanque con una buena agitación, en el cual se ha introducido el benceno. Pueden verificarse tres reacciones:

1. $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$
2. $C_6H_5Cl + Cl_2 \rightarrow C_6H_4Cl_2 + HCl$
3. $C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + HCl$

Inicialmente, el reactor contiene $(N_B)_0$ moles de benceno. Entonces, al reactor se le **añade** lentamente un total de $N_{Cl_2}[N_{Cl_2} < 3(N_B)_0]$ moles de cloro ***por mol de*** benceno, de tal manera que el exceso de cloro sin reaccionar salga del reactor. Además las concentraciones del cloro sin reaccionar y del **HCl** disueltos son **pequeñas.**[7] Si la densidad de la mezcla reaccionante es invariable, exprese las concentraciones de mono-, di- y triclorobenceno en **términos** de sus correspondientes conversiones x_M, x_D y x_T.

SOLUCIÓN: El cloro es el reactante limitativo, por lo que las conversiones se basarán en este componente. Llamemos N_B, N_M, N_D y N_T a las moles de benceno y mono-, di- y triclorobenceno, por mol de benceno original. Puesto que se requiere 1 mol de cloro por cada mol de monoclorobenceno,

$$x_M = \frac{N_M}{N_{Cl_2}} \tag{A}$$

Sin embargo, se requieren 2 moles de cloro para producir 1 mol de **diclorobenceno**. Por consiguiente,

$$x_D = \frac{2N_D}{N_{Cl_2}} \tag{B}$$

y análogamente,

$$x_T = \frac{3N_T}{N_{Cl_2}} \tag{C}$$

El número de moles de benceno sin reaccionar será

[7] El **HCl** producido abandona el reactor en forma de gas.

$$N_B = 1 - (N_M + N_D + N_T) = 1 - (x_M + \tfrac{1}{2}x_D + \tfrac{1}{3}x_T)N_{Cl_2} \qquad \text{(D)}$$

La concentración inicial de benceno en el reactor es $C_{B_0} = (N_B)_0/V$. Las ecuaciones (A) a (D) proporcionan el número de moles de cada componente por mol de benceno inicial. Por consiguiente, las concentraciones para cualquier conversión serán

$$C_M = \frac{(N_B)_0 N_M}{V} = C_{B_0} N_{Cl_2} x_M$$

$$C_D = \tfrac{1}{2} C_{B_0} N_{Cl_2} x_D$$

$$C_T = \tfrac{1}{3} C_{B_0} N_{Cl_2} x_T$$

$$C_B = \frac{(N_B)_0 N_B}{V} = [1 - (x_M + \tfrac{1}{2}x_D + \tfrac{1}{3}x_T)N_{Cl_2}]C_{B_0}$$

Estas cuatro ecuaciones representan las expresiones deseadas para las concentraciones, en términos de las conversiones para un sistema a densidad constante. Las tres conversiones no son independientes entre sí, pues se supone que no existe cloro sin reaccionar; es decir, su suma debe ser igual a la unidad. Esto resulta evidente al escribir el balance de masa para el cloro,

Cloro total alimentado = cloro total en los productos

$$N_{Cl_2} = N_M + 2N_D + 3N_T \qquad \text{(E)}$$

Introduciendo las conversiones mediante las Ecs. (A) a (C), se obtiene

$$N_{Cl_2} = x_M N_{Cl_2} + x_D N_{Cl_2} + x_T N_{Cl_2}$$

o

$$1 = x_M + x_D + x_T$$

Ejemplo 3-2. Cuando el etileno se oxida con aire por medio de un catalizador de plata a bajas temperaturas (200 a 250 °C), se verifican dos reacciones:

1. $C_2H_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow C_2H_4O(g)$
2. $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$

Si la conversión de etileno es x_1 para la reacción 1, y x_2 para la reacción 2, exprese la composición molar de la mezcla reaccionante en términos de las conversiones y de la relación a, esto es, moles de aire por mol de etileno en la alimentación. ¿Cuáles son el rendimiento y la selectividad del óxido de etileno?

SOLUCIÓN: Si se selecciona una base de 1 mol de C_2H_4, y $N_{C_2H_4O}$ y N_{CO_2} representan las moles de estos componentes a cualesquier conversiones x_1 y x_2, entonces

$$x_1 = \frac{N_{C_2H_4O}}{1} \quad \text{o} \quad N_{C_2H_4O} = x_1$$

Y

$$x_2 = \frac{\frac{1}{2}N_{CO_2}}{1} \qquad \text{o } N_{CO_2} = 2x_2$$

Las moles de los otros componentes serán

$$H_2O = 2x_2$$
$$C_2H_4 = 1 - x_1 - x_2$$
$$N_2 = 0.79a$$
$$O_2 = 0.21a - (\tfrac{1}{2}x_1 + 3x_2)$$
$$\text{Moles totales} = 1 + a - \tfrac{1}{2}x_1$$

Entonces, las fracciones molares de cada componente son como sigue:

$$C_2H_4O = \frac{x_1}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$CO_2 = \frac{2x_2}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$H_2O = \frac{2x_2}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$C_2H_4 = \frac{1 - x_1 - x_2}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$N_2 = \frac{0.79a}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$O_2 = \frac{0.21a - (\frac{1}{2}x_1 + 3x_2)}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

La conversión total del etileno es $x_1 + x_2$. El rendimiento de etileno es x_1, y su selectividad total es x_1/x_2.

El principio de conservación para cualquier reactor exige que la *masa* de la especie *i* en un elemento de reactor de volumen A V obedezca el siguiente enunciado:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Velocidad de alimentación}\\ \text{de } i \text{ al elemento de volumen}\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}\text{velocidad de salida}\\ \text{de } i \text{ del elemento}\\ \text{de volumen}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{velocidad de producción}\\ \text{de } i \text{ en el elemento}\\ \text{de volumen}\end{matrix}\right\}$$

$$= \left\{\begin{matrix}\text{velocidad de acumulación}\\ \text{de i en el elemento}\\ \text{de volumen}\end{matrix}\right\} \qquad (3\text{-}1)$$

Una de las características claves de este enunciado es el tamaño del elemento de volumen y su relación con el término de velocidad de producción. El elemento debe ser lo suficientemente pequeño para que la concentración y la temperatura sean uniformes en toda su extensión. De otra forma, la velocidad de reacción **r** que aparece en la velocidad de producción no será constante en todo el elemento de volumen, reduciéndose así la utilidad de la Ec. (3-1). Claro está que esta restricción siempre puede satisfacerse seleccionando un elemento de volumen tridimensional diferencial. Al hacer esto, se obtiene la ecuación de continuidad de la especie..Entonces, esta ecuación más general puede integrarse con respecto al volumen del reactor para un tipo *específico* de reactor, con lo que se obtiene un balance macroscópico de masas para *dicha* forma de reactor. Por otra parte, la Ec. (3-1) puede aplicarse directamente a un tipo específico de reactor, haciendo uso de la ventaja de poder seleccionar elementos finitos de volumen para algunos reactores. Aunque ambos métodos para obtener la relación entre la concentración y la velocidad intrínseca tienen ventajas, en este texto usaremos normalmente el segundo. No obstante, en el Ej. 3-4 se ilustra el primer método.

En este capítulo se desarrollan las ecuaciones de conservación de la masa para dos tipos extremos de reactores: el tanque ideal con agitación y el flujo tapón ideal (véase la Sec. 1-5). En el Cap. 6 se estudian las desviaciones de estas ecuaciones ideales para reacciones homogéneas y en el Cap. 13 para las heterogéneas.

3-3 Reactor ideal de tanque con agitación

El reactor de tanque con agitación (RTA) puede operarse como un tipo de flujo de estado estable* (Fig. *3-la)* o por lotes (Fig. **3-1*b*)**. La característica esencial de este reactor es que el mezclado es tan completo que las propiedades (por ejemplo, concentración, temperatura) de la mezcla reaccionante son uniformes en todas las secciones del recipiente. Para un reactor de flujo, las propiedades de la mezcla reaccionante son las mismas que las de la corriente de salida (o de producto). Esto significa que el elemento de volumen usado en la Ec. (3-1) puede considerarse como el volumen V de la *totalidad* del contenido. Además, la composición y la temperatura a las que se verifica la reacción son iguales a la composición y a la temperatura de cualquier corriente de salida. De esta forma, la reacción se verifica a una velocidad .que corresponde a la temperatura y composición del *producto, y* no a los valores de la alimentación.

RTA por lotes (Fig. 3-1*b*). Puesto que no existen corrientes de alimentación o de salida, sólo se aplican los dos últimos términos de la Ec. (3-1). Para un elemento de volumen V, el balance de masas es

$$\mathbf{r}_i V = \frac{d(C_i V)}{dt} \tag{3-2}$$

[8] El flujo de un RTA no tiene que operar necesariamente en estado estable. Por ejemplo, la velocidad de alimentación de masa puede ser diferente de la velocidad de salida del producto. Esta operación transitoria o semicontinua se estudia en el Cap. 4. Las ecuaciones de balance de masa de este capítulo no son aplicables a estas condiciones semicontinuas.

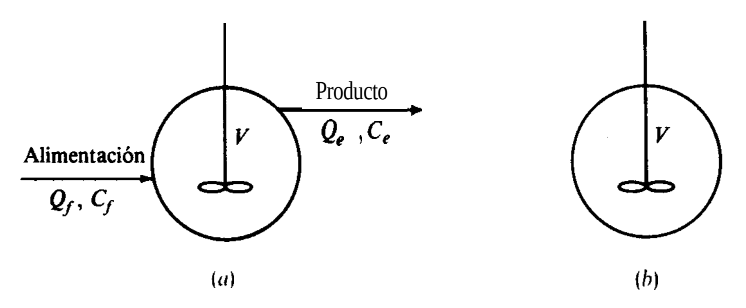


Fig. 3-1 Reactores de tanque con agitación clasificados en base al método de operación. **(*a*)** De flujo (estado estable). (b) Por lotes.

donde C_i es la concentración de la especie *i* en cualquier momento. Si el volumen de la mezcla reaccionante es constante, la **Ec.** (3-2) se transforma en

$$\mathbf{r}_i = \frac{dC_i}{dt} \qquad \text{(volumen constante)} \qquad (2\text{-}1) \text{ 0 } (3\text{-}3)$$

donde $\mathbf{r}_i$ es la velocidad intrínseca de producción, definida en la **Sec.** 2-1. Nótese que • la **Ec.** (3-3) es idéntica a la **(2-1).** Esto se debe a las restricciones de concentración y temperatura uniformes que se satisfacen en un RTA ideal, y a que se ha supuesto que el volumen es constante. Los RTA normalmente se usan sólo para reacciones en fase-líquida. Puesto que los cambios de densidad de los líquidos con la temperatura y la composición son **pequeños,** la suposición de volumen constante es bastante razonable.

RTA de flujo de estado estable (Fig. 3-1*a*). Para el estado estable, el último término de la **Ec.** (3-1) es cero. Si Q es la velocidad volumétrica total de flujo y ***f y e se*** refieren a la alimentación y la salida, el balance de masas es

$$Q_f(C_i)_f - Q_e(C_i)_e + \mathbf{r}_i V = 0$$

o

$$Q_f(C_i)_f - Q_e(C_i)_e = -\mathbf{r}_i V \qquad \textbf{(3-4)}$$

Para velocidades de flujo iguales, Q_e = Q, = Q. La **Ec.** (3-4) se reduce a

$$(C_i)_f - (C_i)_e = -\mathbf{r}_i \frac{V}{Q} = -\mathbf{r}_i \bar{\theta} \quad \text{(velocidades de flujo constante)} \qquad \textbf{(3-5)}$$

donde $\bar{\theta}$ (= V/Q) es el tiempo ***promedio*** de residencia del fluido en el volumen del reactor.

Las Ecs. (3-3) y (3-5) son aplicables al cálculo de la velocidad de reacción a partir de datos de concentración en función del tiempo en un reactor de laboratorio (tal como se ilustra en el Cap. 2) o a partir de datos de diferencias de concentración en función de la velocidad de flujo (Q) obtenidos en un reactor de laboratorio de fllujo

donde la condición inicial se toma como $x_A = 0$ cuando $t = 0$. Nótese que el producto $V_0 C_{A0}$ es el número de moles del reactante A que están inicialmente en el reactor. La importancia de ordenar la ecuación de esta manera consiste en que el tiempo, que es la variable independiente del diseño, se separa de las variables dependientes características de la reacción química. Si se conocen la velocidad $\mathbf{r}$ y la densidad de la mezcla reaccionante en función de la conversión, es posible evaluar la integral para cualesquiera de las conversiones deseadas sin necesidad de considerar el equipo de reacción. Entonces se pueden examinar por separado las diversas combinaciones de tiempo y masa de carga que darán la velocidad de combinación deseada. Expresado de otra manera, la Ec. (3-9) relaciona el tiempo con una integral dependiente de la serie de estados intensivos experimentados por la mezcla reaccionante.

Para volumen constante, $V_0 = V$ y la Ec. (3-9) se transforma en

$$t = -C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\mathbf{r}_A} \tag{3-10}$$

La Ec. (3-10) es la forma integrada de la Ec. (3-3) escrita en términos de conversión.

B Para el RTA de flujo, la conversión x_A es la fracción del reactante A en la alimentación que se convierte en productos. Por tanto, la Ec. (2-6) toma la forma

$$x_A = \frac{Q_f(C_A)_f - Q_e(C_A)_e}{Q_f(C_A)_f} \tag{3-11}$$

donde x_A es la conversión en la salida (producto). La Ec. (3-11) puede combinarse con la Ec. (3-4) para expresar el funcionamiento del RTA de flujo en términos de x_A

$$\frac{V}{(C_A)_f Q_f} = -\frac{x_A}{\mathbf{r}_A} \tag{3-12}$$

El producto $(C_A)_f Q_f$ es la velocidad molal de flujo del reactante A, que designaremos como F_A. Por tanto, la Ec. (3-12) puede escribirse como

$$\frac{V}{F_A} = -\frac{x_A}{\mathbf{r}_A} \tag{3-13}$$

La Ec. (3-13) es válida tanto para $Q_e \neq Q_f$, como para $Q_e = Q_f$, mientras que la Ec. (3-5) está limitada a velocidades de flujo constantes. Sin embargo, esta ventaja no suele ser importante, pues los RTA generalmente se usan sólo para sistemas reaccionantes líquidos para los que los cambios de densidad son pequeños. Por esta razón, las ecuaciones para los RTA casi siempre se escriben en términos de concentraciones, y ésta será la forma en que la usaremos primordialmente en capítulos subsecuentes. Para las reacciones en fase gaseosa, las variaciones en el número total

de moles debidas a la propia reacción, pueden causar cambios considerables tanto en la concentración molal como en las velocidades de flujo (a presión constante). Por consiguiente, en los reactores de flujo tubular que se usan para reacciones en fase gaseosa, es preferible contar con ecuaciones de balance de masa en términos de conversiones. Esto se discute en la siguiente sección.

3-4 Reactor ideal de flujo tubular (flujo tapón)

Tal como se mencionó en el Cap. 1 (Sec. 1-5) el reactor ***ideal*** de flujo tubular es aquel en el que no hay mezclado en la dirección del flujo y sí existe un mezclado completo en la dirección perpendicular a la del flujo (esto es, en la dirección radial). La Fig. 3-2 representa este tipo de reactor. Las concentraciones varían a lo largo de la coordenada de longitud, z, pero no a lo largo de la coordenada radial, r. Excepto cuando es posible una operación isotérmica, la temperatura también varía con z. Se puede deducir que la velocidad de reacción varía con la longitud de la reacción. Por consiguiente, el elemento de volumen en el balance de masa, Ec. (3-1), debe ser de longitud diferencial, pero puede prolongarse a lo largo de la totalidad del diámetro del reactor. En general, los reactores de flujo tubular se operan en estado estable, por lo que las propiedades en cualquier posición son constantes con respecto al tiempo.[9] La Ec. (3-1) aplicada al elemento de volumen ΔV para este tipo de operación de estado estable se transforma en

$$QC_i|_V - QC_i|_{V+\Delta V} + \mathbf{r}_i \Delta V = 0$$

Tomando el límite como $\Delta V \to 0$, se obtiene

$$\frac{d(QC_i)}{dV} = \mathbf{r}_i \tag{3-14}$$

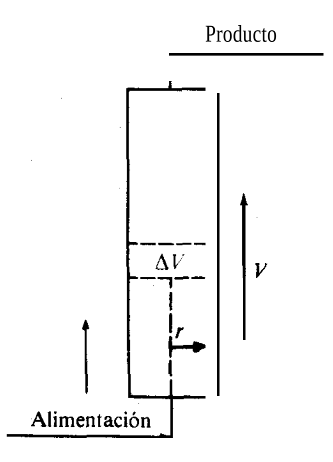


Fig. 3-2 Reactor ideal de flujo tubular.

[9] Estos reactores no son de estado estable al inicio o al final de la operación. En los Caps. 4 y 5 se estudian las ecuaciones de balance de masa para estas condiciones transitorias en un reactor de flujo tubular.

La velocidad volumétrica de flujo Q, así como C_i, pueden variar en forma significativa con la longitud del reactor, debido a cambios de temperatura y de número total de moles en una reacción de fase gaseosa. Por estas razones suele preferirse expresar la Ec. (3-14) en términos de conversión en lugar de concentración. Esto se basa en la ventaja de la constancia de la velocidad de alimentación del reactante, F_A. La relación entre la concentración y la conversión se expresa con la Ec. (2-6). En cualquier punto z a lo largo del reactor donde la conversión es x_A y la velocidad de flujo corresponde a Q, esta relación puede expresarse como

$$x_A = \frac{Q_f C_{A_f} - QC_A}{Q_f C_{A_f}} \tag{3-15}$$

Puesto que $Q_f C_{A_f}$ es la velocidad molal de alimentación constante F_A del reactante A, la Ec. (3-15) se puede diferenciar con respecto al volumen del reactor para obtener

$$\frac{d(QC_A)}{dV} = -Q_f C_{A_f} \frac{dx_A}{dV} \tag{3-16}$$

Ahora bien, si la especie i es el reactante A, la Ec. (3-14) puede combinarse con la Ec. (3-16) para obtener el balance de masa en términos de la conversión

$$\frac{dx_A}{dV} = -\frac{\mathbf{r}_A}{Q_f C_{A_f}} = -\frac{\mathbf{r}_A}{F_A} \tag{3-17}$$

o integrando formalmente,

$$\frac{V}{F_A} = -\int_{x_A=0}^{x_A} \frac{dx_A}{\mathbf{r}_A} = \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{dx_A}{\mathbf{r}_p} \tag{3-18}$$

Esta última igualdad muestra que el signo menos puede suprimirse si la velocidad $\mathbf{r}_p$ corresponde a la formación de producto y no al reactante. En las Ecs. (3-17) y (3-18) sólo hay dos variables dependientes, x_A y $\mathbf{r}_A$ en vez de las tres (Q, C_i, $\mathbf{r}_i$) de la Ec. (3-14). Las Ecs. (3-17) y (3-18) son las formas comunes del balance de masa para el reactor de flujo tapón (RFT). Son aplicables a temperaturas variables y a las moles totales de una reacción en fase gaseosa, y, por consiguiente, también son aplicables para sistemas en fase líquida. Tal como está escrita, la Ec. (3-18) está restringida al caso de conversión cero en la alimentación al reactor. En algunos casos hay alimentaciones que entran al reactor con conversiones parciales.[10] Para esta condición, F_A debe ser la velocidad molal de alimentación de A que corresponde a una conversión cero. Si ésta es $(F_A)_0$, las moles que reaccionan en el elemento de volumen son $(F_A)_0$ dx y, de acuerdo con la Ec. (3-17), esto es igual a $\mathbf{r}_A dV$. En forma integrada:

$$\frac{V}{(F_A)_0} = -\int_{x_{A_f}}^{x_A} \frac{dx_A}{\mathbf{r}_A} \tag{3-18a}$$

[10] Por ejemplo, en los reactores con recirculación (Sec. 4-10).

donde x_{Af} representa la conversión en la alimentación al reactor. En este caso, la conversión esta dada por la siguiente forma de la Ec. (3-15);

$$x_A = \frac{F_{A_0} - QC_A}{F_{A_0}} = \frac{Q_0 C_{A_0} - QC_A}{Q_0 C_{A_0}} \tag{3-15a}$$

donde Q_0 Y C_{A_0} corresponden a condiciones de no conversión ($x_A = 0$). La conversión de la corriente de alimentación es

$$x_{Af} = \frac{Q_0 C_{A_0} - Q_f C_{Af}}{Q_0 C_{A_0}} \tag{3-15b}$$

Para el caso especial de velocidad de flujo con volumen constante Q, la Ec. (3-14) puede escribirse como

$$r_i = Q\frac{dC_i}{dV} = \frac{dC_i}{d(V/Q)} = \frac{dC_i}{d\theta} \qquad (Q \quad \text{constante}) \tag{3-19}$$

En este caso, θ es el tiempo de residencia para un elemento de fluido en el reactor (θ es igual para todos los elementos de fluido en un RFT, véase el Cap. 6). Para estas condiciones restringidas, la Ec. (3-19) para un RFT es la misma que el balance de masa para un RTA por lotes a volumen constante, Ec. (3-3), excepto que la variable de tiempo real t se reemplaza por la variable de tiempo de residencia θ. Nótese que las expresiones de balance de masa para un RTA por lotes, [Ec. (3-3)], y para un RFT, [Ec. (3-17)], son ecuaciones diferenciales. La velocidad varía con el tiempo en el reactor por lotes y con la posición axial en el reactor de flujo tubular. En contraste, el balance de masa para un RTA de flujo continuo, Ec. (3-13) es una ecuación algebraica.

Ejemplo 3-4. Derive la ecuación de continuidad de las especies, para después aplicar este resultado a un reactor de flujo tapón para obtener las Ecs. (3-14) y (3-17).

SOLUCIÓN: Primero se deriva la ecuación de continuidad de especies para el reactante A.[11] Considérese un elemento diferencial de volumen (Δx Δy 4) en una mezcla reaccionante. El fluido reaccionante homogéneo fluye a través del elemento de volumen con un vector de velocidad v, del que los componentes en las direcciones x, y y z son v_x, v_y y v_z. El flujo específico (moles/(tiempo)(área) de A, consistirá en general en un término convectivo debido a la velocidad y a la contribución de la difusión. Supóngase que este flujo específico total es el vector $\mathbf{N}_A$ con los componentes $(N_A)_x$, $(N_A)_y$ y $(N_A)_z$ en las tres direcciones. Las velocidades molales de flujo de A de entrada y salida del elemento son:

[11] Para una derivación más detallada y completa se recomienda consultar textos de fenómenos de transporte; por ejemplo, "Transport Phenomena," R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, Cap. 18, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

$$\begin{array}{l}\text{Velocidad de}\\ \text{entrada de } A\end{array} = (N_A)_x\Big|_x (\Delta y\ \Delta z) + (N_A)_y\Big|_y (\Delta x\ \Delta z) + (N_A)_z\Big|_z (\Delta x\ \Delta y)$$

$$\begin{array}{l}\text{Velocidad de}\\ \text{salida de } A\end{array} = (N_A)_x\Big|_{x+\Delta x} (\Delta y\ \Delta z) + (N_A)_y\Big|_{y+\Delta y} (\Delta x\ \Delta z) + (N_A)_z\Big|_{z+\Delta z} (\Delta x\ \Delta y)$$

La velocidad de ***producción*** de A en el elemento de volumen es $\mathbf{r}_A$ (Δx Ay 4) y la de acumulación de A en el elemento es $(\partial C_A/\partial t)(\Delta x\ \Delta y$ Az). Sustituyendo estas expresiones en la Ec. (3-1) y dividiendo entre (Ax Ay Az) se obtiene[12]

$$\frac{(N_A)_x|_{x+\Delta x} - (N_A)_x|_x}{\text{Ax}} + \frac{(N_A)_y|_{y+\Delta y} - (N_A)_y|_y}{\text{AY}}$$
$$+ \frac{(N_A)_z|_{z+\Delta z} - (N_A)_z|_z}{\text{Az}} - \mathbf{r}_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Si ahora se toma el límite como Δx Ay Az tendiendo a cero, se obtiene la ecuación de continuidad de la especie:

$$\frac{\partial (N_A)_x}{\partial x} + \frac{\partial (N_A)_y}{\partial y} + \frac{\partial (N_A)_z}{\partial z} - \mathbf{r}_A = \frac{\partial C_A}{\text{at}} \qquad \text{(3-20)}$$

La Ec. (3-20) en notación vectorial se escribe como

$$-\nabla \cdot \mathbf{N}_A + \mathbf{r}_A = \frac{\partial C_A}{at} \qquad \text{(3-21)}$$

donde el producto escalar (punto) V $\cdot \mathbf{N}_A$ es la divergencia de A.

Después se integra la Ec. (3-21) con respecto al volumen del reactor V. Al integrar el término de divergencia podemos reemplazar el volumen integral por un **área** integral usando el teorema de divergencia de Gauss.[13] Es decir,

$$\int (\nabla \cdot \mathbf{N}_A)\, dV = \int \mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n}\, dA$$

donde $\mathbf{n}$ es un vector unitario dirigido perpendicularmente hacia afuera desde la superficie y que engloba al volumen V. Con esta sustitución, la Ec. (3-21) puede escribirse como

$$-\int \mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n}\, dA + \int \mathbf{r}_A\, dV = \frac{\partial}{\partial t}\int C_A\, dV \qquad \text{(3-22)}$$

---

[12] Después de cambiar los signos de todos los términos.

[13] "Advanced Engineering Mathematics," C. R. Wylie, Jr., 3a. ed., Pág. 572, McGraw-Hill Book Co., New York (1960). Véase también "Transport Phenomena," R. B. Bird, W. E. Stewart, y E. D. Lightfoot, Pág. 213, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

La Ec. (3-22) es una forma general del balance macroscópico de masa para el componente A. Es aplicable para cualquier método de operación de cualquier reactor.Cuando esta ecuación se aplica a un reactor de flujo tapón (Fig. 3-2), el vector de flujo específico $\mathbf{N}_A$, tendrá un valor finito solamente para las áreas de sección transversal de las corrientes de alimentación y salida (A no puede pasar a través de las paredes del reactor). Además, en un reactor de flujo tapón, no se presenta una contribución al flujo específico debido a la difusión, sino que sólo hay un término convectivo proveniente de la velocidad, por lo que $\mathbf{N}_A = v_z C_A$. Con estas simplificaciones, y observando que el reactor opera en estado estable, la Ec. (3-22) se reduce a la forma

$$(C_A v_z A)_f - (C_A v_z A)_e + \int \mathbf{r}_A \, dV = 0 \qquad \text{(A)}$$

Aquí, los subíndicesfy e se refieren a las corrientes de alimentación y de salida. También se ha supuesto que las concentraciones y las velocidades son uniformes en las áreas A_f y A_e; de otra forma, se deben usar valores promedio de las keas. Puesto que $v_z A$ = Q para un reactor de flujo tapón, $A_f = A_e = A$, la Ec. (A) puede escribirse como:

$$(QC_A)_f - (QC_A)_e + \int \mathbf{r}_A \, dV = 0 \qquad \text{(B)}$$

Diferenciando con respecto al volumen y observando que dicho volumen aumenta en la dirección de la alimentación a la salida, la Ec. (B) se transforma en

$$\frac{d(QC_A)}{dV} = \mathbf{r}_A \qquad \text{(C)}$$

que es idéntica a la Ec. (3-14). Después seguimos el mismo procedimiento usado en el texto para obtener la Ec. (3-17) a partir de la (3-14). Es decir, se usa la Ec. (3-16) para expresar la Ec. (C) en términos de la conversión y obtener la Ec. (3-17).

Ejemplo 3-5. La descomposición del acetaldehído en fase gaseosa,

$$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

resulta en una disminución del total de moles. Suponga que esta reacción de descomposición térmica se estudia en un reactor ideal de flujo tubular que opera isotérmicamente y de hecho a presión constante. La velocidad de flujo de acetaldehído puro es F_A moles/s, que corresponde a una velocidad volumétrica de Q m^3/s. La reacción es de segundo orden, por lo que la producción de reactante A es:

$$\mathbf{r}_A = -kC_A^2 \text{ [moles/(s)(m}^3\text{)]}$$
$$C_A = \text{moles/m}^3$$

Demuestre para esta reacción con un cambio en el número de moles, la ventaja de la Ec. (3-17) con respecto a la (3-14) para calcular el grado de verificación de la reacción en volumen de reactor V.

SOLUCIÓN: Para integrar la Ec. (3-17) lo único necesario es expresar la velocidad en términos de la conversión x_A. Suponemos que la mezcla obedece el comportamiento de gas ideal. Entonces, la concentración de acetaldehído en cualquier punto del reactor es

$$C_A = \frac{N_A}{Q} \tag{A}$$

donde N_A y Q son la velocidad molal de flujo del CH_3CHO y la velocidad volumétrica de flujo total. Las dos cantidades pueden expresarse en términos de la conversión por medio de la estequiometría de la reacción. Si tomamos como base un flujo de alimentación de 1 .O moles/m³ de CH_3CHO y x_A es la conversión, la velocidad de flujo molal de cada componente será :

$$CH_3CHO = 1 - x_A$$
$$CO = x_A$$
$$CH_4 = x_A$$
$$\text{Moles totales} = \overline{1 + x_A}$$

Entonces, la Ec. (A) en términos de x_A es

$$C_A = \frac{1 - x_A}{(R_g T/p_t)(1 + x_A)} \tag{B}$$

donde $R_g\ T/P$ es el volumen por mol a la presión y temperatura de operación del reactor. La Ec. (B) puede usarse para lograr la expresión deseada de $\mathbf{r}_A$ en términos de x:

$$\mathbf{r}_A = \frac{-k}{(R_g T/p_t)^2}\left(\frac{1 - x_A}{1 + x_A}\right)^2 \tag{C}$$

Después, la Ec. (C) se sustituye en la Ec. (3-17) y se integra formalmente, de acuerdo con la Ec. (3-18).

$$\frac{V}{F_A} = \left(\frac{R_g T}{p_t}\right)^2 \frac{1}{k}\int_0^{x_A}\left(\frac{1 + x_A}{1 - x_A}\right)^2 dx_A \tag{D}$$

Este resultado es una ecuación fácilmente integrable que proporciona la conversión x_A correspondiente a un volumen de reactor V. Nótese que, al usar la forma de conversión del balance de masa, el cambio de la velocidad volumétrica de flujo no complica el problema, a pesar de que ello significa una variación del número total de moles. De la misma manera, no se introducen dificultades cuando

Q varía debido a que la temperatura no es uniforme en el reactor. Sin embargo, en este caso, la constante de velocidad k de la Ec. (D) se torna variable y puede colocarse dentro de la integral. Entonces, se necesitaría conocer la temperatura en función de la composición antes de poder hacer la integración. Este tipo de problemas se estudia en el Cap. 5.

Si se fuera a usar la Ec. (3-14) podría integrarse formalmente y escribirse como

$$V = \frac{d(QC_A)}{\mathbf{r}_A} = \int_{C_{Af}}^{C_{Ae}} \frac{Q}{\mathbf{r}_A} dC_A + \int_{Q_f}^{Q_e} \frac{C_A}{\mathbf{r}_A} dQ \tag{E}$$

Para integrar la Ec. (E) es necesario contar con la relación entre Q y C_A. La forma más fácil para obtenerla consiste en expresar las variables en términos de x_A. La Ec. (B) proporciona C_A en términos de x_A y la velocidad volumétrica de flujo es

$$Q = \frac{R_g T}{p_t}(1 + x_A) \tag{F}$$

La conversión puede eliminarse entre las Ecs. (B) y (F) para obtener Q = $f(C_A)$. Puesto que $\mathbf{r}_A$ está dada en términos de C_A, la Ec. (E) puede integrarse para obtener la conversión de salida C_{Ae} para cualquier volumen de reactor V. Sin embargo, la solución de la Ec. (E) es mucho más laboriosa que la de la Ec. (D).

Podemos concluir que sólo es conveniente usar la Ec. (3-14) cuando la velocidad volumétrica de flujo es constante.

3-5 Desviaciones de los reactores ideales

Hemos desarrollado ecuaciones simples de conservación de masa para las versiones ideales de los reactores de tanque con agitación y de flujo tubular. Cuando no se satisfacen los criterios de mezclado de estas formas ideales, las expresiones matemáticas para las ecuaciones de conservación resultan más difíciles. En esta sección se discuten cualitativamente diversos tipos de desviaciones, de tal manera que estemos conscientes de que las ecuaciones idealizadas presentadas en las Secs. 3-3 y 3-4 no son siempre aplicables. Después, en el Cap. 6 se presenta el tratamiento matemático de los reactores no ideales en los que se verifican reacciones isotérmicas homogéneas. En los Caps. 12 y 13 se estudia el comportamiento no ideal relacionado con reactores heterogéneos.

Como un ejemplo de las operaciones no ideales, imagínese un reactor de tanque de flujo continuo mal diseñado (mezclado inadecuado) de tal manera que existen bolsas de fluido estancado, tal como lo ilustran las regiones marcadas como S en la Fig. 3-3*a*. La conversión será muy alta en el fluido estancado, pero este fluido no sale del reactor en un tiempo largo. Puesto que el volumen disponible para el flujo ha quedado reducido a causa de las regiones estacionarias, la totalidad del fluidaestará menos tiempo en el reactor, por lo que tendrá menos tiempo para reaccionar. El resultado será una conversión promedio en la corriente de salida, inferior a la del tipo ideal. La Fig. 3-3*b* muestra otro tipo de desviación, causada por una trayectoria des-

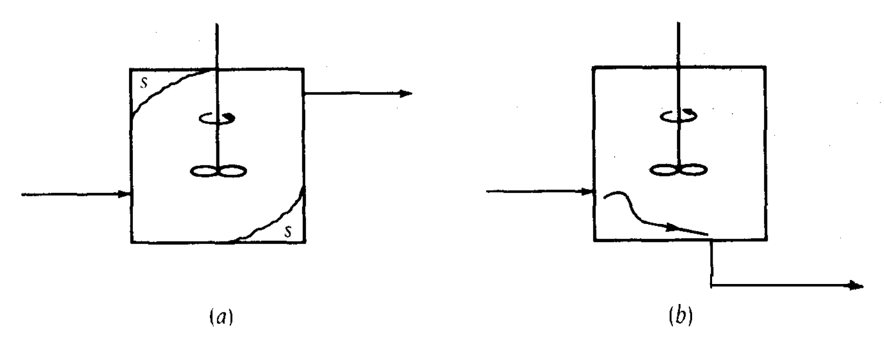


Fig. 3-3 Desviaciones con respecto al comportamiento ideal de tanques con agitación: *(a)* regiones de estancamiento, *(b)* corto circuito.

viada o corto circuito del fluido. En este caso, una parte del fluido toma un camino más corto hacia la salida y mantiene su identidad (no se mezcla) durante la.trayectoria. Nuevamente, la conversión de la corriente de salida es inferior a la del reactor ideal. Aunque estos son casos extremos atribuibles a un mal diseño, es evidente que los reactores reales pueden presentar cierto grado de desviación con respecto al comportamiento ideal, y este comportamiento de cada reactor dependerá del grado de mezclado.

También pueden existir desviaciones con respecto al comportamiento ideal en el ***flujo tubular.*** Dos tipos de desviaciones son: 1) mezclado parcial en dirección longitudinal y 2) mezclado incompleto en dirección radial. La Fig. 3-4*a* y ***b*** ilustra estos efectos. En la Fig. 3-4*a* las toberas de entrada y'salida están dispuestas en forma tal que pueden crear torbellinos y remolinos que resultan en un mezclado en la dirección longitudinal. La Fig. 3-4*b* representa la situación para la cual se produce un flujo laminar, que forma un perfil de velocidad parabólico a lo largo del tubo. Puesto que el proceso de difusión molecular es relativamente lento, los elementos anulares del fluido fluyen a través del reactor con solamente una ligera mezcla en dirección radial. Además, el fluido cercano a la pared tendrá un mayor tiempo de residencia en el reactor que en el caso del reactor ideal de flujo tubular, mientras que el fluido del centro tendrá un tiempo de residencia más corto. El resultado es de nuevo una disminución de la conversión. También se puede presentar un corto circuito (canalización) en los reactores catalíticos fluido-sólido de lecho fijo, tal como lo muestra la Fig. 3-4c. El empaque no uniforme del lecho provoca una mayor velocidad cerca de las paredes del tubo donde la porosidad es máxima. De esta forma, el tiempo de reacción (tiempo de residencia) cerca de las paredes sera inferior con respecto al centro del tubo. Esto significa que la composición del fluido variará radialmente y no se satisface el requerimiento de mezclado radial completo.

Todas las desviaciones con respecto al comportamiento ideal quedan incluidas en dos clasificaciones. La primera es una distribución del flujo en la cual los elementos de éste no se mezclan, sino que siguen trayectorias separadas a través del reactor (flujo segregado). Estos elementos quedan retenidos en el reactor durante tiempos diferentes; esto es, tienen tiempos de residencia desiguales. La segunda es una distribución del flujo en la cual los elementos adyacentes de éste se mezclan parcialmente (micromezclado). Es posible evaluar los efectos de estas desviaciones sobre la con-

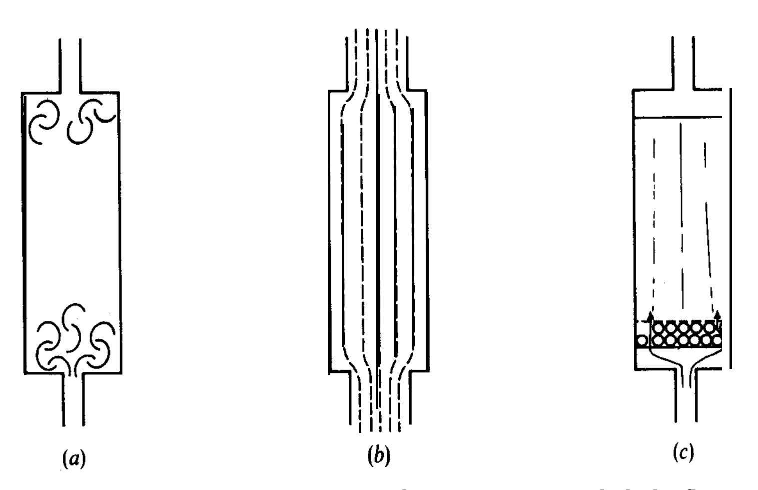


Fig. 3-4 Desviaciones con respecto al comportamiento ideal de flujo tubular: (*a*) mezclado longitudinal debido a remolinos y turbulencia, (b) flujo laminar (mal mezclado radial), (c) corto circuito en un reactor catalítico de lecho fijo.

versión, siempre y cuando se conozca la distribución de tiempos de residencia del fluido que sale del reactor *y* el grado de micromezclado. Este tipo de información tan completa se obtiene en muy pocas ocasiones. Sin embargo, para casos bien definidos de micromezclado, se puede evaluar el efecto de una distribución de tiempos de residencia sobre la conversión. Los procedimientos para el tratamiento cuantitativo de estos factores se consideran en el Cap. 6. Por lo general, los efectos son relativamente pequeños, aunque para reactores especiales, tal como un tanque con agitación con serpentines internos y una mezcla reaccionante bastante viscosa, pueden ser considerables. Debido a la gran influencia de la temperatura en la velocidad de reacción, generalmente son más significativos los perfiles de temperatura sin fundamento teórico."

3-6 Velocidad espacial

El término V/F_A evaluado en base a las Ecs. (3-13) y (3-18) para reactores de flujo, determina el tamaño de reactor necesario para obtener la conversión x_A para una velocidad de alimentación de reactante F_A. Excepto por la inconsistencia de comparar un volumen con una masa, V/F_A es una medida del tiempo de reacción. Esto puede indicarse más directamente expresando la velocidad de alimentación del reactante en términos de la velocidad volumétrica total de la alimentación, Q_f. Si C_{Af} es la concentración del reactante en la alimentación, $F_A = C_{Af}Q_f$, por lo que

$$\frac{V}{F_A} = \frac{V}{C_{A_f}Q_f}$$

[14] Véase K. G. Denbigh, "Chemical Reactor Theory," Págs. 44, 63, Cambrigde University Press, New York, 1965.

o bien

$$\frac{V}{Q_f} = C_{Af}\left(\frac{V}{F_R}\right) \tag{3-23}$$

El cociente V/Q_f tiene unidades de tiempo. Su recíproca, Q_f/V, recibe el nombre de ***velocidad espacial.*** Este término se usa con frecuencia en la practica junto con la conversión, para describir el funcionamiento general del reactor. Por ejemplo, suele ser común graficar la conversión en función de la velocidad espacial para describir el efecto de la velocidad de alimentación sobre el funcionamiento de un reactor de flujo.[15]

La cantidad V/Q_f es igual al tiempo de residencia de un reactor de flujo tapón, solamente cuando la velocidad volumétrica de flujo es constante en toda la extensión del reactor. El tiempo de residencia depende de la variación de la velocidad de flujo a través del reactor, así como de V/Q_f. A su vez, la variación de Q depende de la variación de temperaturas, presión y número de moles (para una reacción gaseosa). En el Ej. 3-6 se ilustra el efecto del cambio en el número de moles.

Ejemplo 3-6. Se descompone vapor de acetaldehído en un reactor ***ideal*** de flujo tubular de acuerdo a la siguiente reacción:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

El tubo de reacción tiene 3.3 cm (0.033 m) de DI, 80 cm (0.80 m) de largo y se mantiene a una temperatura constante de 518 °C. El vapor de acetaldehído se mide a temperatura ambiente y ligeramente arriba de la presión atmosférica. Por razones de consistencia, el flujo medido se corrige a las condiciones normales (0 °C y 1 atm o 273 K y 101 k Pa), antes de reportar la velocidad espacial. En una corrida se reporta que, a una velocidad espacial de 8.0 h^{-1} (2.22 x 10^{-3} s^{-1}), el 35% del acetaldehído se descompone en el reactor. La constante de velocidad específica de segundo orden es de 0.33 L/(s)(mol g) [o 0.33 m^3/(s)(mol kg)] a 518 °C, y la reacción es irreversible. La presión es esencialmente atmosférica. Calcule el tiempo real de residencia y compárelo con V/Q_f.

SOLUCIÓN: El tiempo necesario para que un elemento de mezcla reaccionante fluya a través de un elemento de volumen del reactor dV es

$$d\theta = \frac{dV}{Q} = \frac{dV}{N_t v} \tag{3-24}$$

[15] En muchos casos (especialmente en las industrias petrolera y farmacéutica) la alimentación es un líquido a temperatura ambiente (y se mide de esta manera), mientras que la mezcla reaccionante es ***un gas*** a las altas temperaturas del reactor. Para estos casos es común reportar el funcionamiento como conversión (y selectividad) en función de VELH, la ***velocidad espacial líquida horaria.*** Esto equivale a $(Q_f)_L/V$, donde $(Q_f)_L$ es la velocidad de flujo liquido medida en la alimentación. Aun para alimentaciones gaseosas, la velocidad espacial suele reportarse en términos de volúmenes medidos en las condiciones de la propia medición o en condiciones normales (véase el Ej. 3-6) ***en*** lugar de hacerlo a las temperaturas y presiones de operación del reactor.

donde v es el volumen por mol de flujo molal total N_t . Tanto N_t como v pueden variar de posición en el reactor. Puesto que estas cantidades **están** directamente relacionadas con la **conversión** y no con V, la integración de la **Ec.** (3-24) se lleva a cabo mas fácilmente reemplazando dx por dV por medio de la **Ec.** (3-17). Esto nos da

$$d\theta = -F_A \frac{dx_A}{N_t v \mathbf{r}_A} \tag{3-25}$$

En esta expresión, F_A (la velocidad de alimentación del reactante) es **una** constante, mientras que N_t varía a lo largo de la longitud del reactor cuando hay cambios en el número de moles.

En nuestro ejemplo, v es constante e igual a $R_g T/p$, pues p y T son constantes. N_t varía, pero en el Ej. 3-5 vimos que la velocidad molal total de flujo es (1 + x_A) para una velocidad de flujo de acetaldehído puro igual a la unidad. Por tanto, para una velocidad de alimentación de acetaldehldo igual a F_A,

$$N_t = F_A(1 + x_A) \tag{A}$$

La velocidad en términos de conversión está dada por la **Ec.** (C) del Ej. 3-5. Sustituyendo estas expresiones de v, N_T y $\mathbf{r}_A$ en la **Ec.** (3-25):

$$d\theta = \frac{R_g T}{p_t k} \frac{(1 + x_A)}{(1 - x_A)^2} dx_A \tag{B}$$

Integrando desde $x_A = 0$ hasta $x_A = 0.35$ se obtiene

$$\theta = \frac{R_g T}{p_t k} \left[\frac{2}{1 - x_A} + \ln (1 - x_A) \right]_{0.3 5}^{0}$$

$$= \frac{0.082(273 + 518)}{1(0.33)} \left[\frac{2}{1 - 0.35} + \ln (1 - 0.35) - 2 \right] = 127 \text{ s}$$

La ***velocidad espacial*** de 8.0 h^{-1} es el valor de V/Q_f cuando Q_f **está** medida a 0 °C y 1 atm. Por consiguiente,

$$\frac{V}{Q_f} = \frac{1}{8} = 0.125 \text{ h o } 450 \text{ s}$$

La diferencia principal entre θ y V/Q_f ***se*** origina a causa de que la velocidad espacial esta basada en una velocidad de flujo a una temperatura normal de 273 °C. De esta forma, si se corrigiera la velocidad espacial con respecto a la temperatura del reactor, sería

$$Q_f/V \text{ (a 791 K)} = 8.0 \frac{791}{273} = 23.2 \text{ h}^{-1}$$

Entonces

$$V/Q_f = \frac{1}{23.2}(3\ 600) = 155 \text{ s}$$

La diferencia entre este valor y el de θ real (127 s) se debe al aumento del número de moles que se presenta al verificarse la reacción.

3-7 Efectos de la temperatura[16]

En unos cuantos casos, el calor de reacción es tan bajo que el intercambio de calor con los alrededores es suficiente para eliminar las variaciones de temperatura. El problema de diseño de estos reactores isotérmicos se simplifica bastante debido a que no es necesario considerar las variaciones de la velocidad de la reacción con la temperatura. La isomerización del n-butano (AH a 25 °C = -1600 cal/mol g) es un ejemplo de esta clase de reacciones. Incluso cuando el calor de la reacción es moderado, es posible aproximarse a la operación isotérmica mediante la adición o eliminación de calor del reactor. En el proceso para producir isooctano mediante una alcohilación con ácido sulfúrico a partir del isobutano y butenos, el calor de la reacción es alrededor de -17 000 cal/mol g a 25 °C. Sin embargo, mediante el enfriamiento de la mezcla líquida en el reactor con chaquetas externas de enfriamiento, es posible reducir la variación de la temperatura entre 20 y 40 °F.

Cuando el calor de la reacción es grande, se tendrán variaciones de temperatura aun cuando se cuente con facilidades para transferir el calor del reactor a sus alrededores. En tales casos, es necesario considerar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción. A los reactores que operan en esta forma frecuentemente se les llama no *isotérmicos o no adiabáticos.*

Los reactores (tanto por lotas como continuos) pueden también aislarse de sus alrededores de tal manera que su operación se aproxime a las condiciones adiabáticas. Si el calor de la reacción es significativo, habrá un cambio en la temperatura con el tiempo (reactor por lotes), o con la posición (reactor continuo). Sin embargo, en el RFT esta variación de la temperatura se limitará a la dirección del flujo, es decir, no habrá variación en la temperatura en la dirección radial en un reactor tubular continuo. Se vera en el Cap. 13 que esto simplifica considerablemente los procedimientos de diseño con respecto a aquellos que son necesarios para los casos no adiabáticos.

Además de la transferencia externa de calor, se usan otros artificios para tratar de aproximarse a las condiciones de operación isotérmica. Por ejemplo, en la deshidrogenación de los butilenos a butadieno, la temperatura debe mantenerse a un nivel relativamente alto (1200 a 1400 °F) para tener una conversión de equilibrio favorable. Sin embargo, la naturaleza endotérmica de la reacción indica que la mezcla se enfriará a medida que fluye por el lecho del reactor. Transmitir calor a la mezcla

[16] La influencia de los efectos térmicos sobre el tipo de reactor, incluyendo una descripción de los diversos métodos para calentar y enfriar reactores y para recuperar la energía, puede consultarse en "Chemical Reactor Design for Process Plants," Cap. 6, de H. F. Rase, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

de reacción al alto nivel requerido, es difícil y caro si se intenta hacerlo mediante calentamiento externo. Esta dificultad es obvia si se añade vapor de agua a alta temperatura directamente a los butenos que entran al reactor. La gran cantidad de vapor de agua sirve como fuente de calor para mantener la mezcla de reacción a la temperatura requerida." Otro recurso frecuentemente empleado en los reactores de tanque es el enfriamiento o calentamiento interno mediante la colocación de serpentines dentro del reactor. Los reactores de flujo tubular que se usan para la oxidación de naftaleno a anhídrido ftálico ejemplifican una modificación de este principio. El reactor de flujo se divide en un gran número de pequeños tubos en lugar de ser un solo tubo de gran diámetro. Cada tubo está rodeado con el fluido refrigerante que absorbe el calor de la reacción. En este caso particular se emplea mercurio a ebullición como medio enfriante. En las condiciones reales de operación, algo del naftaleno se oxida completamente a bióxido de carbono y vapor de agua, de manera que el calor de reacción por mol de naftaleno alcanza un valor de -570 000 cal. Al controlar cuidadosamente la temperatura para que no se presente un sobrecalentamiento, es posible reducir la formación de CO_2 y aumentar la selectividad de anhídrido ftálico.

Esta discusión puede sintetizarse observando que la operación de los reactores comerciales puede catalogarse en tres categorías, isotérmicos, adiabaticos y la amplia clasificación de los no isotérmicos, en los cuales se han hecho intentos para aproximarse a las condiciones isotérmicas, pero en los que la magnitud de los calores de reacción o de los niveles de temperatura requeridos, impiden alcanzar el objetivo. En los Caps. 4 y 5 se consideran los cálculos cuantitativos para reactores homogéneos isotérmicos y no isotérmicos, respectivamente.

3-8 Características mecánicas

Reactores por lotes.[18] El reactor por lotes es una marmita o un tanque, o puede ser un circuito cerrado de tubería acondicionado con una bomba para impulsar la circulación. El reactor por lotes deberá contar con ciertos accesorios para que se pueda operar satisfactoriamente. Ante todo, generalmente deberá estar cerrado, excepto para ventilarse, para evitar así pérdidas de material y peligros al personal de operación. Para reacciones que se efectúan bajo esta presión, la ventila'se reemplaza por una válvula de seguridad.

Las condiciones de alta presión frecuentemente introducen complicaciones en el diseño, aumentando considerablemente el costo inicial. Por ejemplo, la tapa debe resistir la misma presión máxima que el resto del autoclave. A presiones intermedias, se pueden lograr cierres satisfactorios mediante tuercas y tornillos usando bridas y empaques especiales. El sello se logra mediante el empleo de seis o más tornillos localizados en las bridas de la tapa. Este tipo de cierre se ilustra en la Fig. 3-5. Para altas presiones (aproximadamente mayores de 5000 psia) este tipo de construcción no

[17] El vapor tiene otras ventajas. Particularmente reduce la polimerización.

[18] Para una discusión detallada de las características mecánicas de los reactores de tanque, consúltese el Cap. 8 de "Chemical Reactor Design for Process Plants," H. F. Rase, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

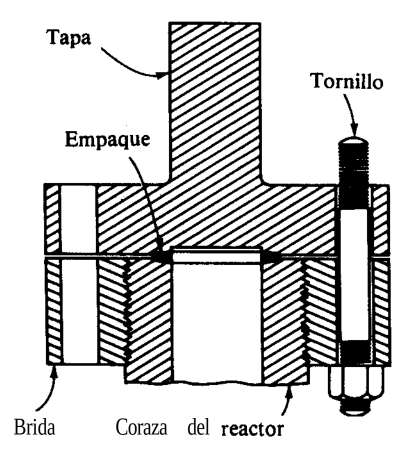


Fig. 3-5 Cierre convencional de brida y tornillo para un reactor por lotes.

es deseable debido a las presiones muy altas que los tomillos deben resistir. El diseño preferido es aquel en el cual la presión misma sella el recipiente, y un aumento en la presión no origina un aumento correspondiente en el esfuerzo a que están sujetos los tomillos. Un ejemplo de este cierre autosellante se muestra en la Fig. 3-6. La presión que actúa en el cabezal se transmite al empaque, el cual está confinado por la pared del reactor, el cabezal y un anillo de retención. La presión interna empuja al cabezal en contra del empaque, aumentando la fuerza ejercida por los tornillos a través del collarín. Los problemas que se presentan en el diseño de reactores por lotes para operaciones a presiones medias y altas se han estudiado con bastante detalle.[19] Los reactores de circuito cerrado son muy adecuados para presiones altas, pues la tubería tiene un diámetro más reducido que un tanque.

En los reactores de tanque es necesario agitar la mezcla reaccionante. Esto puede hacerse mecanicamente con agitadores operados mediante una flecha que se

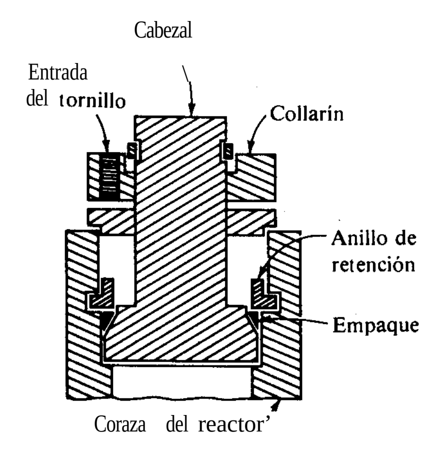
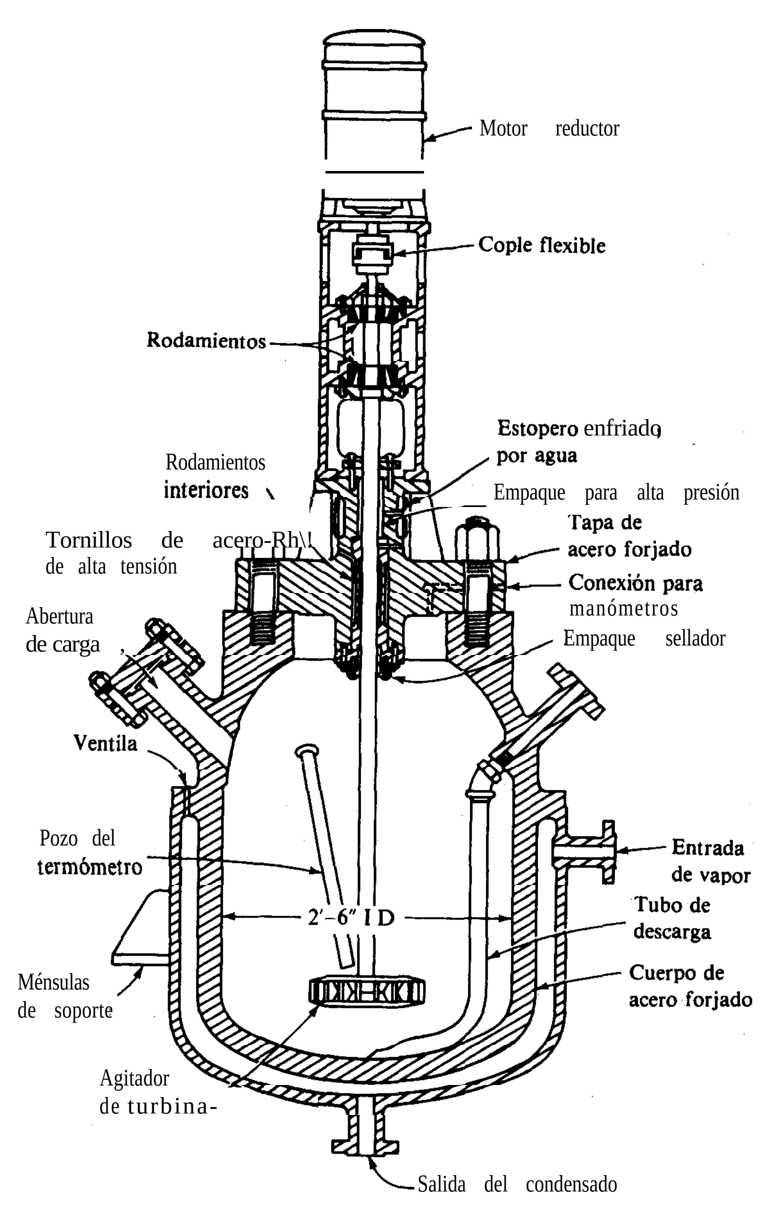


Fig. 3-6 Cierre para un reactor por lotes, a alta presión.

[19] D. B. Gooch, *Ind. Eng. Chem.,* 35,927 (1943); E. L. Clark, P. L. Golber, A. M. Whitehouse, y H. H. Storch, *Ind. Eng. Chem., 39.* 1955 (1947); F. D. Moss, *Ind. Eng. Chem., 45,* 2135 (1945).

extiende a través de la pared del reactor. En los reactores de alta presión, es necesario contar con estoperos bastante complicados para evitar fugas por la flecha. En la Fig. 3-7 se ilustra un diseño típico, donde también se muestran los detalles mecánicos del reactor, que en este caso esta también provisto de una chaqueta.

Los materiales de construcción empleados en los reactores por lotes varían desde el acero común hasta el equipo recubierto con vidrio, dependiendo de las condi-



Mg. 3-7 Reactor enchaquetado. ***[Reproducido con permiso de D. B. Gooch, Ind. Eng. Chem., 35: 927 (1943)].***

ciones y propiedades de la mezcla reaccionante. En las operaciones de plantas piloto generalmente se usa acero inoxidable o reactores recubiertos de vidrio, debido a su resistencia a la corrosión, por lo que son aplicables a varios sistemas. En los equipos comerciales puede ser más económico emplear acero común debido a su bajo costo aunque la corrosión sea alta. En las industrias farmacéutica y de alimentos, frecuentemente es necesario usar equipo de acero inoxidable o recubierto con vidrio para proteger la pureza del producto.[20]

Reactores tubulares.[21] Los reactores continuos o de flujo pueden construirse en varias formas. Las unidades convencionales para *cracking* térmico en la industria petrolera son ejemplos de los tipos no catalíticos. El gasoil u otras refacciones del petróleo se pasan a través de tubos de aleaciones especiales que están colocados en serie en las paredes y techos de las estufas. El calor es transferido por convección y radiación a la pared del tubo para aumentar la temperatura del gasoil al nivel de la reacción (600 a 1000 °F) y suministrar el calor endotérmico de la reacción. Por otra parte, los reactores continuos pueden ser tanques o marmitas, parecidos a los reactores intermitentes, con aditamentos para añadir reactantes y extraer los productos en una forma continua. El tipo de tanque no es recomendable para reacciones tales como el cracking térmico, donde deben suministrarse grandes cantidades de energía calorífica, ya que se cuenta con una superficie muy reducida por unidad de volumen del reactor. Los reactores continuos de tipo de tanque representan ventajas para las conversiones que requieren un tiempo de reacción largo. En estos reactores, por lo general es posible obtener un mezclado practicamente completo con agitación mecánica. Bajo estas condiciones, la composición, la temperatura y la presión son uniformes en todo el recipiente. En el tipo tubular, donde la longitud es generalmente considerable con respecto al diámetro del tubo, la velocidad forzada en la dirección del flujo es suficiente para retardar el mezclado en dirección axial; esto es, es posible aproximarse a un funcionamiento de tipo flujo tapón.

Un gran número de reacciones comercialmente importantes pertenecen al tipo de catálisis fluido-sólido. Entre los ejemplos más importantes están el cracking del petróleo, la oxidación del bióxido de azufre, la síntesis del amoníaco, la deshidrogenación de butenos a butadieno y la oxidación del naftaleno o xilenos a anhídrido ftálico. En este grupo de reacciones, el catalizador sólido puede mantenerse en una posición fija mientras el fluido se mueve a través de él (reactores de lecho fijo), o las partículas del catalizador mucho más pequeñas, pueden suspenderse en la fase fluida mediante el movimiento de ella (reactores de lecho fluidificado), o bien, las partículas del sólido pueden estar en contacto de punto a punto cayendo suavemente por gravedad a través del fluido (reactor de lecho móvil).

Los reactores de lecho fijo son más económicos de construirse en forma de un tubo de gran diámetro que en forma de un reactor multitubular. Sin embargo, este último tipo puede requerirse cuando sea necesario transferir grandes cantidades de calor hacia la parte externa del reactor, como en el caso de las reacciones altamente

[20] Véase J. H. Perry, "Chemical Engineers' Handbook", 5a. ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1973.
[21] Véase el Cap. 9, J. H. Rase, op. cit.

exotérmicas. Mientras menor sea el diámetro del tubo mayor será la proporción de superficie de transferencia de calor a la masa de reacción en el tubo, siendo más fácil limitar los cambios de temperatura entre la entrada y la salida. Por supuesto, la capacidad baja de los tubos de diámetro pequeño significa que debe colocarse un mayor número de ellos en el reactor en forma paralela para obtener la producción deseada. Pueden emplearse otros medios para evitar variaciones de temperatura en los reactores de lecho fijo. Ademb de las sugestiones ya dadas, el lecho catalítico puede dividirse en secciones, colocando serpentines de enfriamiento o calentamiento entre cada sección (véase el Cap. 1, Fig. 1-7).

Debe notarse que todos estos artificios usados para reducir los gradientes de temperatura en los reactores de lecho fijo son correctivos en lugar de preventivos. En los reactores con catalizadores sólidos, las variaciones potencialmente grandes en la temperatura y en la dirección del flujo, se deben al hecho de que el catalizador sólido no puede mezclarse y alcanzar una temperatura más uniforme. Cerca de la entrada del lecho, la velocidad de la reacción es alta, desprendiéndose grandes cantidades de calor (en una reacción exotérmica), en tanto que cerca de la salida, donde la velocidad es baja, el desprendimiento de calor es relativamente bajo. Debido a que la transferencia de calor de un gránulo a otro y entre el gránulo y el gas es pequeña, cada capa de catalizador en el lecho está, en efecto, parcialmente aislada de las capas adyacentes. Esto evita efectivamente que fluya calor desde la entrada hasta la salida del lecho catalítico, Esto, a su vez, da por resultado la formación de gradientes importantes de temperatura. Los reactores de lecho fluidificado eliminan este problema donde se origina la dificultad, es decir, en la condición estacionaria del lecho. El movimiento rápido de las partículas pequefías del catalizador permite eliminar las variaciones de temperatura dentro de la fase sólida. Cualquier partícula, en un instante dado, puede estar en la entrada del reactor y en el siguiente, cerca de la salida. Este mezclado vigoroso sirve para igualar las temperaturas de la fase fluida y sólido-fluida, de manera que el sistema, en su totalidad, conserva una temperatura casi uniforme. El tamaño pequeño (generalmente de 20 a 100 micras) de las partículas fluidificadas, provee una gran área de transferencia de calor por unidad de masa, aumentando, en esta forma, las relaciones de transferencia de calor entre las fases sólida y gaseosa. Aunque el movimiento resultante del gas en el reactor es hacia arriba, las características del flujo no corresponden ni a un flujo tapón ni a un mezclado completo (véase el Cap. 13).

Una importante ventaja del lecho fluidificado en comparación con el lecho fijo, es la posibilidad de regenerar el catalizador sin perturbar la operación del reactor. En las unidades para *cracking* catalítico en lecho fluidificado, una porción de las partículas se elimina continuamente del reactor regenerándose en una unidad separada. La regeneración se efectúa quemando el carbón con aire, y el catalizador reactivado se regresa continuamente al reactor. En el reactor de lecho fijo, la aproximación más cercana a la operación continua obtenible con la vida limitada del catalizador, consiste en construir dos o más reactores idénticos y cambiar los flujos de uno a otro cuando deba regenerarse el catalizador.

Una desventaja de los reactores de lecho fluidificado es el gran tamaño del equipo que se requiere. Para no arrastrar las partículas sólidas hacia la parte superior del reactor, la velocidad del gas debe ser baja. Esto, a su vez, exige recipientes de

gran diámetro, aumentando su costo inicial. También hay pérdidas del catalizador debido a la fricción de las partículas, requiriéndose el empleo de un equipo colector de polvo en los gases de salida.

Los sistemas de lecho móvil no permiten alcanzar la uniformidad de temperatura de los lechos fluidificados, pero se logra en cambio un régimen continuo de la fase sólida. Esto es ventajoso en algunas operaciones, tales como la regeneración de catalizadores o adsorbentes. Por ejemplo, la regeneración del carbón adsorbente para el proceso de hipersorción,[22] en la separación de hidrocarburos, se ha logrado en un reactor de lecho móvil. El carbón desactivado se introduce por la parte superior del regenerador, y se hace pasar vapor hacia arriba a través del lecho de sólidos, que se mueve lentamente para reaccionar con los hidrocarburos adsorbidos. Los sistemas de lecho móvil se emplean también para reacciones fluido-sólido no catalíticas; por ejemplo, altos hornos, hornos de cal y hornos para fundición (véase el Cap. 14).

PROBLEMAS

3-1. Un granúlo de bióxido de uranio consta en realidad de una mezcla de UO_2 y UO_3 correspondiendo a la fórmula $UO_{2.14}$. El gránulo reacciona con HF gaseoso y el grado de reacción se detecta pesando el gránulo después de diversos lapsos.

$$1. \quad UO_2(s) + 4HF(g) \rightarrow UF_4(s) + 2H_2O(g)$$

$$2. \quad UO_3(s) + 2HF(g) \rightarrow UO_2F_2(s) + H_2O(g)$$

Obtenga una relación entre el peso inicial del granulo, m_o, su peso en cualquier tiempo, m, y una conversión compuesta expresada en términos de la fracción de $UO_{2.14}$ que ha reaccionado.

3-2.[23] El producto deseado C se obtiene en un reactor ideal de flujo tubular mediante la reacción de segundo orden. Las reacciones son

$$A + B \rightarrow C \qquad \mathbf{r}_C = k_1 C_A C_B$$

El producto indeseable A_2 se forma mediante la reacción de segundo orden

$$A + A \rightarrow A_2 \qquad \mathbf{r}_{A_2} = k_2 C_A^2$$

$Q_B C_{B_0}$

Productos

Adición continua y uniforme de A

Para una máxima selectividad de C con respecto a A_2 es necesario mantener la concentración de A al mínimo. Para aproximarse a este ideal, a la entrada del reactor sólo se añade B, y A se agrega uniformemente a lo largo del tubo, tal como lo indica la figura. El flujo molal de B es

[22] Clyde Berg, *Trans. AIChE*, 42, 685 (1946).

[23] Este problema fue proporcionado por el profesor J. B. Butt.

$Q_B C_{B0}$ donde Q_B es la velocidad volumétrica a la entrada del reactor y C_{B0} es la concentración de B en la alimentación. El reactante A se añade a través de la pared del reactor en una corriente cuya concentración es C_{A0}. La velocidad uniforme de adición de esta corriente es dQ_A/dV, en términos de velocidad volumétrica por unidad de volumen de reactor. Suponiendo que la densidad sea constante, escriba los balances de masa para los reactantes A y B, con este reactor operando en estado estable.

3-3. Los ácidos como el HF catalizan la isomerización de los hidrocarburos normales a compuestos de cadena ramificada. Estos compuestos tienen un octanaje más alto en los motores de combustión interna. Por tanto, el desarrollo de procesos de isomerización con altas selectividades y conversiones, es muy importante para la producción de combustibles de alto octanaje para motores sin la incorporación de aditivos ambientalmente indeseables como el tetraetilo de plomo. En un trabajo de laboratorio se isomeriza una corriente de n-hexano a 200 lb/plg² man y 60 °F en un reactor continuo de tanque con agitación, usando una corriente líquida del ácido. Esta mezcla reaccionante consiste en dos fases líquidas Intimamente mezcladas, el ácido y el hidrocarburo. La corriente de producto del reactor se separa en fases ácida y de hidrocarburo y la fase ácida se recircula a la alimentación del reactor. Por tanto, los hidrocarburos pasan una vez por el reactor, pero la fase ácida permanece en el sistema. La presión de 200 lb/plg² man se mantiene con hidrógeno para reducir las reacciones de cracking. Aunque se forman muchos productos, los principales componentes en una serie de corridas pueden representarse con los siguientes análisis:

Análisis del producto de la reacción

Tiempo de residencia del hidrocarburo, min	Tiempo en la corriente, h	% en peso				
		Productos de cracking*	n-hexano	Neo-hexano	Ciclo-hexano	2-metil-pentano
33	26	10	16	11	48	15
33	53	11	18	10	48	13
33	70	14	21	8	48	9
33	125	17	27	4	48	4

* Incluye productos de cracking tanto líquidos como gaseosos.

La composición de la alimentación es

	% en peso
n-C_6H_{14}	52
metilciclopentano	40
ciclohexano	8
	100

Se verifican muchas reacciones, pero los principales productos provienen de tres reacciones de isomerización y una de cracking:

1. n-$C_6H_{14} \rightleftharpoons$ 2,2-dimetilbutano (neohexano)
2. n-$C_6H_6 \rightleftharpoons$ 2-metilpentano
3. metilciclopentano $\rightleftharpoons$ ciclohexano
4. n-$C_6H_6 \rightleftharpoons$ productos de cracking

(*a*) Calcule la conversión total de n-hexano y la conversión a neohexano (el producto con el mayor índice de octano) para cada una de las cuatro muestras.

(*b*) En base a los resultados de (*a*), ¿qué se puede decir acerca de 1) el efecto del tiempo sobre la actividad del catalizador ácido para la isomerización del n-hexano, y 2) el efecto del envejecimiento del ácido sobre el grado de verificación de reacciones indeseables de cracking? ¿Cómo afecta el envejecimiento del catalizador a la conversión total de n-hexano?

3-4. Derive la expresión de conservación de masa, [Ec. (3-13)] para un RTA de flujo continuo a partir de la ecuación de continuidad de las especies, [Ec. (3-21)]. En las corrientes de alimentación y salida, el flujo específico de masa debido a la difusión es insignificante con respecto al flujo específico causado por la velocidad de las corrientes. Derive además la Ec. (3-9) para un RTA por lotes a partir de la Ec. (3-21). El volumen de la mezcla reaccionante es constante.

3-5. En un reactor de tanque con agitación que opera idealmente en cuanto al resto de sus características, se estima que el 10% del volumen del reactor esta ocupado por líquido estancado (Fig. 3-3*a*). Si el reactor no tuviera regiones de estancamiento, la conversión en la corriente de salida sería 60%. ¿Qué conversión es de esperarse en el reactor real?

3-6. Al estudiar la cinética de reacción homogénea en fase gaseosa entre el vapor de azufre y el metano, R. A. Fisher[24] reportó conversiones para varias condiciones de velocidad espacial. Estas condiciones de velocidad espacial fueron definidas como el flujo volumétrico, en milímetros por hora, divididos por el volumen total del reactor vacío en centímetros cúbicos. El flujo se basa en la suposición de que todo el azufre se ha considerado como S_2 y está referido a 0 °C y 1 atm de presión.

Del hecho de que la presión de operación fue de 1 atm y la temperatura de 600 °C, calcule los valores de *V/F* correspondientes a las velocidades espaciales dadas en la referencia para las corridas 55, 57, 58, 78 y 79. *V/F* es la relación del volumen del reactor a la velocidad de alimentación molal del reactor en moles gramo por hora. También determine el tiempo verdadero de contacto para una fracción de la mezcla de reacción para cada una de las corridas, es decir, el tiempo en que una fracción gaseosa pasa por el reactor.[25]

3-7. La producción de tolueno a partir del benceno y xilenos fue estudiada por Johanson y Watson[26] empleando un reactor tubular de 1 plg de diámetro y utilizando como catalizador sílice-alúmina. A la temperatura del reactor, 932 °F, la mezcla de reacción está en fase de vapor. Sin embargo, el benceno y los xilenos se midieron y bombearon separadamente al sistema como llquidos, usando una bomba dosificadora. Por tanto, la velocidad espacial se reportó a base liquido por hora; esto es, la relación de la velocidad de alimentación en centhnetros cúbicos de'líquido por hora al volumen total del reactor en centímetros cúbicos. La alimentación consistió en una mezcla equimolal de benceno y xilenos y las velocidades de los líquidos se corrigieron a 60 °F antes de reportar la siguiente información:

Velocidad espacial horaria del liquido, h^{-1}	0.5	0.25	1.0	2.0	2.0	4.0
Presión del reactor, psia	20	20	65	65	115	115

El rector contenía 85 g del catalizador empacado en un volumen de 135 cm^3 y las densidades del benceno y xilenos a 60 °F pueden tomarse como 0.879 y 0.870 g/cm^3, respectivamente.

En base a estos datos, determine las correspondientes relaciones de masa de catalizador a la velocidad de alimentación, expresadas en unidades de gramos de catalizador/[(g mol)/(h)].

[24] R. A. Fisher, *Ind. Eng. Chem.* 42: 704 (1950).
[25] Véase el trabajo de Fisher (o la Tabla 4-5) para los valores de conversión de las corridas.
[26] L. N. Johanson y K. M. Watson, *Nd. Petroleum News*, agosto 7, 1946.

3-8. Convierta las velocidades espaciales del Prob. 3-7 de líquido-hora, a base gaseosa; esto es, a velocidades espaciales definidas como la relación de la velocidad del flujo de gas a las condiciones de reacción, al volumen total del reactor. En seguida calcule el tiempo real de contacto para cada corrida. Supóngase que los gases obedecen la ley de los gases perfectos. La reacción no da como resultado un cambio en el numero total de moles:

$$C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2 = 2C_6H_5CH_3$$

3-9. Se estudia la descomposición en fase gaseosa del ácido fórmico,

$$HCOOH(g) \rightarrow H_2O(g) + CO(g)$$

en un reactor ideal de flujo tapón. En una corrida, la velocidad espacial de 1.29 min^{-1} produce una conversión de 60%. El reactor opera isotérmicamente y la alimentación es HCOOH puro. La velocidad espacial se basa en una velocidad volumétrica de flujo medida en condiciones normales (0 °C, 1 atm) y el reactor opera a 150 °C y 1 atm. ¿Cuál es el tiempo real de residencia θ? ¿Cómo se compara θ con el valor de V/Q_f, donde Q_f se basa en la temperatura del reactor de 150 °C? La velocidad de descomposición a 150 °C es irreversible y de primer orden con k = 2.46 min^{-1}

4

REACTORES ISOTERMICOS PARA REACCIONES HOMOGENEAS

El objetivo de este capitulo consiste en usar las ecuaciones de velocidad desarrolladas en el Cap. 2 con las expresiones de conservación de la masa estudiadas en el Cap. 3, para **diseñar** reactores **isotérmicos** para reacciones **homogéneas.** Después de considerar los reactores simples de tanque con agitación y los de flujo tapón de una sola pasada en las Secs. 4-1 a 4-5, en las Secs. 4-6 y 4-7 se discuten las combinaciones y modificaciones de estas formas ideales. Después se analizan las condiciones especiales de operación, los sistemas semicontinuos en la Sec. 4-8 y los reactores de flujo tapón con recirculación en las Secs. 4-9 y 4-10. Los reactores para reacciones heterogéneas, en especial los que se basan en catalizadores sólidos, son de uso más generalizado que los de reacciones homogéneas. Sin embargo, los balances de masa que se estudian en este capítulo tienen la misma forma que los de reacciones catalíticas. Por tanto , los métodos y la forma de las ecuaciones que se desarrollarán proporcionan los fundamentos para los temas que se estudian en la segunda mitad del texto. En las Secs. 4-1 a 4-5 el procedimiento consiste en examinar primero cada tipo de reactor y de operación para una sola reacción, para después considerar los sistemas de reacciones múltiples, con énfasis en la selectividad. En todos los casos, el flujo dentro del reactor es de tipo ideal, ya sea de tanque con agitación o de flujo tapón, tal como se definió en el Cap. 3.

Hemos mencionado que el **análisis** de reactores tiene dos partes: la interpretación de los datos de un reactor a **pequeña** escala para obtener una ecuación de velocidad y el problema de **diseño** para predecir el funcionamiento del reactor una vez que se conoce la expresión de la velocidad. En el Cap. 2 se ilustró en detalle la primera parte para reactores de tanque con agitación por lotes y densidad constante. En este capítulo sólo se estudia el caso de densidad variable (reacciones gaseosas con cambios en el número de moles) con el objetivo de obtener la expresión de la velocidad. El resto de los temas relativos a los reactores intermitentes están dedicados al problema de diseño. Para los reactores de flujo se consideran ambos tipos de análisis. Cuando sólo se verifica una reacción, el objetivo del diseño consiste en determinar la

conversión en función del tamaño del reactor. Esto requiere una expresión numérica de la velocidad de reacción. Para reacciones múltiples, los objetivos del diseño son tanto el tamaño del reactor como la distribución de los productos (la selectividad). Por lo general, este último factor es más importante, pues los gastos de la separación de los productos indeseables de la corriente de salida pueden ser muy altos. La distribución de los productos puede determinarse sin valores numéricos para cada velocidad de reacción. Sólo es necesario conocer los cocientes de las velocidades o de las constantes de velocidad, tal como lo ilustra el Ej. 4-9. Si se dispone de valores numéricos para las velocidades, se puede determinar tanto la conversión como la distribución de productos. En el Ej. 4-7 se considera un problema de este tipo.

Las reacciones homogéneas pueden ser no catalíticas (térmicas) o catalíticas. Por ejemplo, uno de los procesos que existen para la producción de dicloruro de etileno consiste en la reacción entre el etileno y el cloro en presencia de bromo, y estos tres materiales se encuentran en fase de vapor. El bromo reacciona con el cloro para formar cloruro de bromo que es inestable, y se comporta como catalizador de acuerdo con las siguientes reacciones:

1. $C_2H_4 + BrCl \rightarrow C_2H_4BrCl$
2. $C_2H_4BrCl + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + BrCl$

Las ilustraciones de reacciones homogéneas no catalíticas son numerosas e incluyen el cracking térmico de los hidrocarburos, la combustión de compuestos gaseosos tales como el gas natural, y varias reacciones inorgánicas en soluciones acuosas.

REACTORES INTERMITENTES IDEALES

Los reactores por lotes 0 intermitentes rara vez se utilizan en escala comercial para reacciones en fase gaseosa, debido a que la cantidad de producto que puede obtenerse en un reactor de tamaño razonable es pequefla. El principal uso de los sistemas por lotes en reacciones gaseosas es en estudios cinéticos. Por otra parte, los reactores por lotes se utilizan frecuentemente para reacciones en fase líquida, particularmente cuando la producción requerida es pequeña. La operación de los reactores intermitentes generalmente es más costosa que la de los continuos, para los mismos requerimientos de producción. Sin embargo, el costo inicial de los sistemas continuos puede ser más alto debido a la instrumentación requerida. Por tanto, para productos de precio relativamente alto (farmacéuticos), donde los gastos de operación no son un factor predominante en el costo de operación total, se usan reactores por lotes.

4-1 Procedimiento de diseño-reactores intermitentes

El volumen del reactor para reacciones en fase líquida cambia muy poco con el grado de verificación de la reacción. Por tanto, la Ec. (3-10) es aplicable para evaluar el tiempo necesario y así obtener la conversión deseada. La dificultad para integrar la Ec. (3-10) depende del numero de variables que influyan en la velocidad de la reacción. Por ejemplo, si la velocidad de formación del producto deseado depende sola-

mente de una reacción irreversible, la expresión para r sera más simple que si tuvieran que considerarse ecuaciones reversibles o múltiples.

El siguiente ejemplo relativo a la velocidad de esterificación de butano1 y ácido acético en fase líquida, ilustra el problema de diseño para predecir la relación tiempo-conversión para un reactor por lotes isotérmico con una sola reacción.

Ejemplo 4-1. Leyes y Ohtmer[1] estudiaron la formación de acetato de butilo en un reactor intermitente operado a 100 °C, con ácido sulfúrico como catalizador. La alimentación original contenía 4.97 moles de butano1 por mol de ácido acético, y la concentración del catalizador era de 0.032% en peso de H_2SO_4. Se encontró que la siguiente ecuación de velocidad correlacionaba los datos al usar un exceso de butanol:

$$\mathbf{r}_A = -kC_A^2$$

donde C_A es la concentración de ácido acético, en moles g por mililitro, y **r** es la velocidad de reacción, en moles g de ácido que desaparece por mililitro por minuto. Para una relación de butano1 a ácido de 4.97, y una concentración de ácido sulfúrico de 0.032 en peso, la constante de velocidad de reacción era

$$k = 17.4 \text{ cm}^3/(\text{mol g})(\text{min})$$

Las densidades de las mezclas de ácido acético, butano1 y acetato de butilo no se conocen. Los valores reportados para los tres compuestos a 100 °C son:

Acido acético = 0.958 g/cm^3
Butano1 = 0.742
Acetato de butilo = 0.796

Si bien la densidad de la mezcla reaccionante varía con la conversión, el exceso de butano1 reducir8 la magnitud del cambio. Como una aproximación, la densidad de la mezcla se supondrá constante e igual a 0.75 g/cm^3.

(a) Calcule el tiempo requerido para obtener una conversión de 50%. (*b*) Determine el tamaño del reactor y la masa original de reactantes que debe cargarse en el reactor para producir el éster a una velocidad promedio de 100 lb/h. Solamente se usará un reactor y esta unidad debe permanecer inactiva durante 30 min entre cada dos lotes para extraer el producto, limpiar el equipo y volver a iniciar la operación. Suponga que la mezcla reaccionante está bien mezclada.

SOLUCIÓN: Los pesos moleculares son

Ester = 116
Butano1 = 74
Acido acético = 60

(*a*) La conversión del ácido acético C_A está relacionada con la conversión por medio de $C_A = (C_A)_0 (1 - x)$, donde $(C_A)_0$ es la concentración inicial del ácido. Sustituyendo esta expresión en la ecuación de velocidad se obtiene

[1] C. E. Leyes y D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, *36*, **968** (1945).

$$r_A = -k(C_A)_0^2(1 - x)^2$$

Puesto que el volumen es constante, se puede aplicar la Ec. (3-10). Sustituyendo r_A por la ecuación de velocidad en términos de x se obtiene

$$t = (C_A)_0 \int_0^{x_1} \frac{dx}{k(C_A)_0^2(1-x)^2} = \frac{1}{k(C_A)_0} \int_0^{x_1} \frac{dx}{(1-x)^2} \qquad \text{(A)}$$

Integrando y sustituyendo para el valor final de x_1 = 0.50 conduce al resultado

$$t = \frac{1}{(C_A)_0}\left(\frac{1}{1-x_1} - \frac{1}{1-0}\right) = \frac{1}{k(C_A)_0}(2-1) = \frac{1}{k(C_A)_0} \qquad \text{(B)}$$

La concentración inicial del ácido acético[2] es

$$(C_A)_0 = \frac{1(0.75)}{4.97(74) + 1(60)} = 0.0018 \text{ mol g/cm}^3$$

De la Ec. (B), el tiempo requerido para una conversión de 50% es

$$t = \frac{1}{17.4(0.0018)} = 32 \text{ min} \quad \text{o } 0.53 \text{ h}$$

(*b*) La tasa de producción (libras por hora de éster) del reactor en términos de las libras de ácido cargado, m_A, sera

$$100 = \frac{(m_A/60)(116)(0.5)}{0.53 + 0.50}$$

Esta expresión toma en cuenta un intervalo de 30 min de tiempo muerto por carga y considera que la conversión es de 50%. Por tanto,

m_A = 106 lb de ácido acético/carga

Carga total = 106 + 4.97 x $(\frac{74}{60})$ x 106 = 756 lb (343 kg)

El volumen ocupado por la carga será

$$V = \frac{756}{0.75(62.4)(0.1337)} = 121 \text{ gal } (0.458 \text{ m}^3)$$

El reactor debe ser lo suficientemente grande como para manejar 121 gal de mezcla reaccionante. La carga consistir8 en 106 Ib de ácido y 650 Ib de butanol.

Cuando la velocidad de la reacción reversible sea significativa (es decir, cuando se aproxime al equilibrio en el reactor) o cuando se deba considerar más de una reacción, el mecanismo para resolver la ecuación de diseflo puede volver-

se mas complejo, pero los principios involucrados son los mismos. La Ec. (3-10) es aplicable en este caso, pero la naturaleza mas complicada de la función de velocidad $r = f(x)$, puede hacer más difícil la integración matemática.

En el Ej. 4-2 se muestran los cálculos para una reacción reversible con relación a la esterificación del alcohol etílico.

Ejemplo 4-2. En presencia de agua y ácido clorhídrico (como catalizador), la velocidad de esterificación (moles gramo por litro por minuto) de ácido acético y alcohol etílico a 100 °C, está dada por las ecuaciones

$$r_2 = kC_H C_{OH} \qquad k = 4.76 \times 10^{-4} \text{ L/(min)(mol g)}$$

La velocidad de la reacción contraria, o sea, la hidrólisis del éster con la misma concentración de catalizador, es

$$r_2' = k' C_E C_W \qquad k' = 1.63 \times 10^{-4} \text{ L/(min)(mol g)}$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

(*a*) Un reactor se carga con 100 gal de una solución acuosa que contiene 200 lb de ácido acético, 400 lb de alcohol etílico, y la misma concentración de HCl que se usa para obtener las constantes de la velocidad de reacción. ¿Cuál será la conversión de ácido acético a éster después de 120 min de tiempo de reacción? La densidad puede suponerse constante e igual a 8.7 lb/gal. Desprecie el agua vaporizada en el reactor. (b) ¿Cuál es la conversión de equilibrio?

SOLUCIÓN: (*a*) La velocidad neta de formación del éster se obtiene combinando las expresiones de velocidad de reacción en ambos sentidos,

$$r = kC_H C_{OH} - kC_E C_W$$

Las concentraciones iniciales de ácido H, alcohol OH y agua W son como sigue:

$$(C_H)_0 = \frac{200 \quad 454(1{,}000)}{100(60)\,0.1337(30.5)^3} = 4.00 \text{ moles g/L}$$

$$(C_{OH})_0 = \frac{400 \quad 454(1{,}000)}{100(46)\,0.1337(30.5)^3} = 10.8 \text{ moles g/L}$$

$$(C_W)_0 = \frac{8.7(100) - (200 + 400) \quad 454(1{,}000)}{100(18) \qquad 0.1337(30.5)^3}$$

$$= 18.0 \text{ moles g/L}$$

Basando la conversión en el ácido, de acuerdo con lo especificado por el problema, las concentraciones en cualquier tiempo son

$$C_H = 4.0(1 - x)$$
$$C_{OH} = 10.8 - 4x$$
$$C_E = 4.0x$$
$$C_W = 18 + 4x$$

Estas relaciones entre concentraciones y conversiones están basadas en la suposición de que la densidad será constante durante la reacción. Sin embargo, el problema podría resolverse aún sin esta suposición, siempre y cuando se cuente con los datos relacionados con la variación de la densidad con respecto a la conversión. Sustituyendo las expresiones de concentraciones en la ecuación de velocidad se obtiene.

$$r = k[4(1 - x)(10.8 - 4x)] - k'[4x(18 + 4x)]$$

Los valores numéricos de k y k' resultan en la siguiente ecuación para r, en moles g/(L)(min):

$$r = (0.257 - 0.499x + 0.062x^2)(8 \times 10^{-2})$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de diseño para volumen constante [Ec. (3-10)][2] encontramos

$$t = \frac{(C_H)_0}{8 \times 10^{-2}} \int_0^{x_1} \frac{dx}{0.257 - 0.499x + 0.062x^2}$$
$$= 50 \int_0^{x_1} \frac{dx}{0.257 - 0.499x + 0.062x^2}$$

Esta expresión puede integrarse para obtener

$$t = \frac{50}{0.430}\left[\ln \frac{0.125x - 0.499 - 0.430}{0.125x - 0.499 + 0.430}\right]_0^{x_1}$$
$$= \frac{50}{0.430} \ln \frac{(0.125x_1 - 0.929)(0.069)}{(0.125x_1 - 0.069)(0.929)}$$

Se desea calcular la conversión para un tiempo de 120 min. Entonces,

$$\frac{120(0.430)}{50} = 1.03 = \ln \frac{(0.125x_1 - 0.929)0.069}{(0.125x_1 - 0.069)0.929}$$

[2] La Ec. (3-10) se escribe en términos de velocidad de producción del reactante A, esto es, se trata de una cantidad negativa. En términos de la velocidad de formación de un producto, el éster, no se necesita el signo negativo.

Calculando la **conversión,** x_1 = 0.365, o sea que 36.5% del **ácido** se convierte en tster. Es interesante comparar este resultado con el que está basado en despreciar la reacción inversa. Bajo estas condiciones, la ecuación de velocidad es

$$r = kC_HC_{OH} = k(C_H)_0(1 - x)((C_{OH})_0 - (C_H)_0x)$$

La ecuación de diseño se transforma en

$$t = (C_H)_0 \int_0^{x_1} \frac{dx}{k(C_H)_0(1 - x)[(C_{OH})_0 \quad (C_H)_0x]}$$

$$= \frac{1}{k(C_{OH})_0 - (C_H)_0} \int_0^{x_1} \left(\frac{1}{1 - x} - \frac{(C_H)_0}{(C_{OH})_0 - (C_H)_0x}\right) dx$$

$$= \frac{1}{k((C_{OH})_0 - (C_H)_0)} \left[-\ln (1 - x_1) + \ln \frac{(C_{OH})_0 - (C_H)_0x_1}{(C_{OH})_0}\right]$$

Simplificando,

$$\frac{(C_{OH})_0 - (C_H)_0x_1}{(C_{OH})_0(1 - x_1)} = e^{tk((C_{OH})_0-(C_H)_0)} = e^{120(4.76\times10^{-4})(10.8-4.0)} = 1.474$$

Calculando x_1,

$$x_1 = \frac{0.474(C_{OH})_0}{1.474(C_{OH})_0 - (C_H)_0} = \frac{0.474(10.8)}{1.474(10.8) - 4.0} = 0.43$$

Despreciando la reacción inversa, la conversión tiene un error de

$$[(43 - 36.5)/36.5]100 \qquad \text{o } 18\%$$

Esta desviación aumentará a medida que las condiciones se aproximen al equilibrio.

(b) La expresión que ya tenemos para la velocidad neta de la reacción es

$$r = (0.257 - 0.499x + 0.0626x^2)(8 \times 10^{-2})$$

En el equilibrio, esta velocidad debe ser cero. Por tanto, la conversión de equilibrio se determina por la expresión

$$0.257 - 0.499x_e + 0.0626x_e^2 = 0$$

Resolviendo, se obtiene

$$x_e = 0.55 \qquad 0\ 55\%$$

En estos ejemplos se ha supuesto que el grado de reacción que se verifica durante los **periodos** de calentamiento y enfriamiento es despreciable. Si sólo interviene

una reacción, el tiempo determinado considerando que la reacción únicamente se verifica a la temperatura de operación, tendrá un valor conservador. Sin embargo, en las reacciones de interés industrial, es más probable que se formen subproductos. Por tanto, en una operación intermitente, el rendimiento del producto deseado se reducirá durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento, siempre y cuando la reacción indeseable se vea favorecida a temperaturas inferiores a la de operación. La magnitud de este efecto dependerá del tiempo consumido en el calentamiento y enfriamiento con relación al tiempo de reacción. En casos graves el problema puede resolverse precalentando los reactantes separadamente antes de mezclarlos, o alimentando un reactante en forma continua a una carga fija del otro reactante (operación semicontinua, Sec. 4-8). El enfriamiento repentino después de la reacción puede lograrse mediante una descarga rápida de la masa (purgado) o con una inyección rápida de un enfriador (ya sea indirectamente o en contacto directo con la masa de producto).

4-2 Ecuaciones de velocidad a partir de mediciones en reactores por lotes; método de la presión total para reacciones gaseosas

Para reacciones gaseosas en las que cambia el número total de moles, la presión total también varía.[3] Este cambio de presión está relacionado en forma exclusiva con el* grado de verificación de la reacción. Por tanto, la medición de la presión total en función del tiempo constituye un método adecuado para los estudios cinéticos en reactores intermitentes de laboratorio.

Como ilustración de este método, considérese la reacción gaseosa

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$$

en un reactor por lotes a volumen constante. El balance de masa relaciona el número de moles de NO_2 y N_2O_4. Si en condiciones iniciales, el numero de moles de NO_2 es N_o y no hay N_2O_4 presente, el número total de moles en cualquier momento es

$$N_t = N_{N_2O_4} + N_{NO_2} = N_{N_2O_4} + (N_o - 2N_{N_2O_4}) = N_o - N_{N_2O_4}$$

Entonces, la presión total será

$$p_t = \frac{N_t R_g T}{V} = \frac{N_o}{V} R_g T - \frac{N_{N_2O_4}}{V} R_g T$$

Si la presión total inicial es p_o, el número inicial de moles es

$$N_o = p_o \frac{V}{R_g T}$$

[3] Para reacciones en las que no cambia el total de moles, la variación de la presión suele ser insuficiente para estudiar la cinética. Dicha variación se debería solamente a los cambios en la desviación de la mezcla reaccionante con respecto al comportamiento ideal de los gases.

Por tanto, puede eliminarse N_0 de la ecuación para p para obtener

$$p_t = p_o - \left(\frac{N_{N_2O_4}}{V}\right)R_g T = p_o - C_{N_2O_4} R_g T$$

o

$$C_{N_2O_4} = \frac{1}{R_g T}(p_o - p_t) \qquad (4\text{-}1)$$

Análogamente, podemos expresar C_{NO_2} en términos de p_0 y p_t observando que

$$N_{NO_2} = N_o - 2N_2O_4$$

o bien

$$C_{NO_2} = \frac{N_o}{V} - 2C_{N_2O_4} = \frac{p_o}{R_g T} - 2C_{N_2O_4}$$

Usando la Ec. (4-1) para $C_{N_2O_4}$,

$$C_{NO_2} = \frac{p_o}{R_g T} - 2(p_o - p_t)\frac{1}{R_g T} = \frac{1}{R_g T}(2p_t - p_o) \qquad (4\text{-}1a)$$

Ahora podemos usar estas relaciones entre las concentraciones y la presión total para evaluar las ecuaciones de velocidad. Por ejemplo, supóngase que a la temperatura considerada, la velocidad es de segundo orden e irreversible. La Ec. (2-1) para la velocidad se transforma en

$$\mathbf{r} = \frac{dC_{N_2O_4}}{dt} = k_2(C_{NO_2}^2) \qquad (4\text{-}2)$$

Esta ecuación de velocidad puede expresarse en términos de la presión total diferenciando la Ec. (4-1) para obtener $dC_{N_2O_4}/dt$ y sustituir C_{NO_2} en la Ec. (4-1*a*). El resultado es

$$-\frac{1}{R_g T}\frac{dp_t}{dt} = k_2\left(\frac{2p_t - p_o}{R_g T}\right)^2$$

o

$$-\frac{dp_t}{dt} = \frac{k_2}{R_g T}(2p_t - p_o)^2 \qquad (4\text{-}2a)$$

Esta ecuación de velocidad puede ensayarse con datos dep, en función de t usando el método integral o diferencial. Si se usa el método integral (Sec. 2-9), se integra la Ec. (4-2*a*), usando la condición inicial de $p_t = p_o$ cuando $t = 0$ para obtener

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2p_t - p_0} - \frac{1}{p_0}\right) = \frac{k_2}{R_g T}(t - 0)$$

o bien,

$$k_2 = \frac{R_g T}{2t}\left(\frac{1}{2p_t - p_0} - \frac{1}{p_0}\right) \tag{4-3}$$

Los datos de presión total en función del tiempo pueden usarse directamente en la Ec. (4-3) para evaluar k_2 y corroborar la suposición de cinética de segundo orden.

Los Probs. 4-6, 4-7 y 4-11 constituyen ilustraciones adicionales del método de presión total para estudios cinéticos.

REACTORES DE FLUJO TUBULAR (FLUJO TAPON)

Los reactores de flujo tubular se emplean como unidades de laboratorio, con el propósito de obtener una ecuación de velocidad, y para los procesos de producción, a escala comercial. De hecho, es un método común y deseable desarrollar una ecuación de velocidad utilizando los datos obtenidos en un reactor de laboratorio de la misma forma que la unidad comercial propuesta. En la Sec. 4-3 se discute la interpretación de datos de reactores de laboratorio y en la Sec. 4-4 se considera el problema de diseño.

4-3 La interpretación de datos de reactores de flujo tubular de laboratorio

La interpretación de datos para obtener una ecuación de velocidad requiere cálculos que son los inversos de los de diseño. Los dos procedimientos difieren debido a que en el laboratorio, es factible operar a temperaturas casi constantes, y posiblemente con composiciones invariables; en la unidad comercial puede ser posible aproximarse a las condiciones isotérmicas, pero en un reactor de flujo tubular es imposible que la composición sea constante. Estas diferencias simplifican el análisis de los resultados de laboratorio, tal como se ilustra en el Ej. 4-3.

El punto de partida para la evaluación de la velocidad de reacción de un reactor *de flujo* tubular es la Ec. (3-14) o la (3-17). Si el reactor es suficientemente pequeño, el cambio de composición del fluido a medida que recorre el volumen será poco considerable. Además, supóngase que las condiciones de transferencia de calor son tales, que la temperatura tampoco sufre cambios de consideración. Puesto que la composición y la temperatura determinan la velocidad, r también sera casi constante en todo el reactor. Expresado de otra forma, se mide una ***velocidad de punto,*** que corresponde al promedio de composición y temperatura en el reactor. Un aparato de este tipo recibe el nombre de ***reactor diferencial.*** Puesto que $\mathbf{r}_i$ es una constante, la integración de la Ec. (3-14) es simple y da

$$\frac{\Delta(QC_i)}{\Delta V} = \mathbf{r}_i \tag{4-4}$$

donde ΔV es el volumen del reactor diferencial. La cantidad $\Delta(QC_i)$ es la variación de la velocidad molal del componente i debida al flujo a través del reactor. Si se usa la Ec. (3-17), la ecuación del reactor diferencial en términos del *reactante A es:*

$$\frac{F_A(\Delta x_A)}{\Delta V} = -r_A \tag{4-5}$$

El siguiente ejemplo ilustra **cómo** se calcula esta velocidad y el error que se introduce al suponer que es constante.

Ejemplo 4-3. La reacción homogénea entre vapor de azufre y metano ha sido estudiada en un pequeño reactor tubular de sílice de 35.2 cm^3 de volumen.[4] En un experimento particular, a 600 °C y 1 atm de presión, la cantidad medida de disulfuro de carbono producido durante 10 min fue de 0.10 g. Suponga que todo el azufre presente corresponde a la especie molecular S_2. El vapor de azufre (considerado como S_2) fluye a razón de 0.238 moles g/h en el estado estable.

(*a*) ¿Cuál es la velocidad de la reacción expresada como moles gramo de *disulfuro de* carbono producido por hora por cm^3 de volumen del reactor? (b) La velocidad a 600 °C puede expresarse por la siguiente ecuación de segundo orden:

$$r = k p_{CH_4} p_{S_2}$$

en dondep = presión parcial, atm.[5] Usando la velocidad determinada en (*a*) y la ecuación para la velocidad, calcule la velocidad específica de reacción en moles g/(cm^3)(atm^2)(h). La velocidad del flujo de metano fue de 0.119 moles g/h, teniendo el H_2S y el CS_2 una concentración de cero en los reactantes. (c) También calcule el valor de k sin hacer la suposición de que la velocidad es constante y que se pueden usar los valores promedio de las presiones parciales. Esto es, considere que el equipo va a trabajar como un reactor integral en lugar de uno diferencial. Mediante una comparación de los resultados, haga comentarios sobre la adaptabilidad del aparato como reactor diferencial.

SOLUCIÓN: Considérese la reacción

$$CH_4 + 2S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S$$

(*a*) La formación de disulfuro de carbono en moles gramo por hora es (peso mol del CS_2 = 76)

[4] R. A. Fisher y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, *42*, *704* (1950).

[5] Hasta ahora, hemos expresado las ecuaciones de velocidad en términos de concentraciones. Otro procedimiento consiste en usar presiones parciales. Para gases ideales ($pV = NRT$), y la relación entre C_A y p_A es $C_A = N_A/V = p_A/R_gT$. A temperatura constante, p_A es proporcional a C_A, por lo que los dos métodos son equivalentes en cuanto a estudios cinéticos. Los valores numéricos de las dos constantes de velocidad, k_p y k_c, diferirán en cuanto alas potencias apropiadas de R_gT, por ejemplo, $(R_gT)^2$ para una reacción de segundo orden y (R_gT) para el caso de primer orden. Cuando la temperatura del reactor cambia, los dos métodos sugieren una relación diferente entre k y T. Esto se debe a que T aparece en la relación de la concentración-temperatura. Sin embargo, la importancia de la temperatura en esta relación se ve muy disminuida por el efecto exponencial de la temperatura sobre k de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, tal como se ilustró en el Cap. 2, Ej. 2-1. Por consiguiente, para propósitos prácticos, las ecuaciones de velocidad para reacciones gaseosas pueden expresarse en términos ya sea de concentraciones o de presiones parciales.

$$\Delta(QC_{CS_2}) = \frac{(0.10)}{(76)}\frac{60}{10} = 0.0079$$

Por tanto, la velocidad de reacción de acuerdo a la Ec. (4-4) será

$$r_{CS_2} = 0.0079\frac{1}{35.2} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol g/(h)(cm}^3)$$

(*b*) Suponiendo que a 600 °C y a 1 atm de presión los componentes se comportan como gases perfectos, las presiones parciales están relacionadas a su fracción molar por la expresión

$$p_{CH_4} = p_t y_{CH_4} = 1 y_{CH_4}$$

donde y_{CH_4} representa la fracción molar del metano en la mezcla reaccionante. La composición promedio en el reactor será aquella correspondiente a la velocidad del disulfuro de carbono, (0 + 0.0079)/2 = 0.0040 moles g/h.

En este punto los flujos molares de los otros componentes serán

$$CS_2 = 0.0040 \text{ mol g/h}$$
$$S_2 = 0.238 - 2(0.0040) = 0.230$$
$$CH_4 = 0.119 - 0.0040 = 0.1150$$
$$H_2S = 2(0.0040) = 0.0079$$
$$\text{Total} = 0.357 \text{ mol g/h}$$

Las presiones parciales serán:

$$p_{CH_4} = \frac{0.1150}{0.357} = 0.322 \text{ atm}$$

$$p_{S_2} = \frac{0.230}{0.357} = 0.645 \text{ atm}$$

De la ecuación de velocidad, y usando el valor de r obtenido en (*a*), se llega a

$$k = \frac{r_{CS_2}}{p_{CH_4}\, p_{S_2}} = \frac{2.2 \times 10^{-4}}{0.322(0.645)}$$
$$= 1.08 \times 10^{-3} \text{ mol g/(cm}^3\text{)(atm}^2\text{)(h)}$$

(c) Si se toman en cuenta las variaciones de velocidad en el reactor, se deberá usar el balance de masa desarrollado en el Cap. 3 para reactores de flujo tubular; esto es, la Ec. (3-18),

$$\frac{V}{F_{CH_4}} = \int_0^{x_1} \frac{dx}{r_{CS_2}} \qquad \text{(A) o (3-18)}^6$$

donde la conversión x está basada en el metano y F_{CH_4} es la velocidad de alimentación de éste. En un punto del reactor donde la conversión del metano sea x, el flujo mola1 de cada componente será

$$CS_2 = 0.119x$$
$$S_2 = 0.238(1 - x)$$
$$CH_4 = 0.119(1 - x)$$
$$H_2S = 0.238x$$
$$\text{Total} = 0.357 \text{ mol g/h}$$

Utilizando esta información, puede escribirse la ecuación de velocidad en términos de x:

$$r_{CS_2} = k y_{CH_4} y_{S_2} = k \frac{0.119(0.238)(1 - x)^2}{0.357^2} \qquad \text{(B)}$$

La Ec. (A) puede integrarse desde la entrada hasta la salida del reactor empleando la Ec. (B). De esta forma,

$$\frac{V}{F_{CH_4}} = \frac{4.5}{k} \int_0^{x_1} \frac{dx}{(1 - x)^2} = \frac{4.5}{k} \frac{x_1}{1 - x_1}$$

Calculando k,

$$k = \frac{4.5}{V/F_{CH_4}} \frac{x_1}{1 - x_1}$$

La conversión del metano a la salida del reactor, en moles de metano que ha reaccionado por mol de metano en la alimentación, es,

$$x_1 = \frac{0.0079}{0.119} = 0.0664$$

Por tanto, la velocidad específica de la reacción es

$$k = \frac{4.5}{35.2/0.119}\left(\frac{0.0664}{1 - 0.0664}\right) = 1.08 \times 10^{-3} \text{ mol g/(cm}^3\text{)(atm}^2\text{)(h)}$$

que concuerda bien con el resultado en (b).

[6] Al expresar la velocidad en términos del producto, se elimina el signo menos de la Ec. (3-18); es decir, la velocidad de formación de metano es igual a $-r_{CS_2}$.

En este ejemplo, se contaba con la forma de la ecuación de velocidad (segundo orden). Por lo general, el objetivo consiste en determinar la cinética de la reacción a partir de datos experimentales. Para lograr este objetivo en un reactor de flujo tubular se llevan a cabo muchas corridas similares a la considerada en el ejemplo, cada una de ellas con diferente composición de alimentación, pero a la misma temperatura. Entonces, se compararían varias formas de la ecuación de velocidad con las velocidades de origen experimental para establecer cual es la mejor expresión de la velocidad. Para determinar la energía de activación se procedería a otras corridas a diferentes temperaturas. El procedimiento es análogo al método de velocidad inicial que se describió en la Sec. 2-10 para los estudios cinéticos en reactores intermitentes. En el Ej. 4-3 resulta evidente que el cambio de composición en el reactor es suficientemente pequeño, de manera que puede utilizarse la velocidad correspondiente a la composición promedio para evaluar la velocidad específica de la reacción. En otras palabras, el concepto de reactor diferencial es satisfactorio. Si la conversión hubiera sido considerablemente mayor que $x = 0.066$, esto último no sería verdadero. El tipo de calculo ilustrado en la parte (c) permite evaluar el error causado por el uso de la suposición de un reactor diferencial para cualquier nivel de conversión y diferentes órdenes de reacción. La magnitud del error depende de la forma de la ecuación de velocidad. Se ha demostrado[7] que la suposición de reactor diferencial puede usarse hasta con un 25% de conversión con no más de 5% de error para la mayoría de los tipos de cinética en condiciones isotérmicas.

Si bien el sistema de reactor diferencial descrito fue satisfactorio en el Ej. 4-3, en muchos casos se encuentran dificultades en conexión con el uso de este método. Si las pequeñas diferencias en concentraciones entre las corrientes de entrada y salida no pueden determinarse con exactitud, el método no es satisfactorio. También, debido al elevado calor de la reacción, o particularmente, a la alta velocidad, o bien,. a una combinación de los dos, puede no ser posible operar un reactor pequeño en condiciones que se aproximen a una temperatura y composición constantes. Estas dificultades en obtener una operación de reactor ***diferencial*** algunas veces pueden contrarrestarse operando el reactor tubular con una corriente de recirculación. Con este método, que se discute en las Secs. 4-9 y 4-10, la conversión y el efecto térmico ***por pasada*** pueden ser muy bajos aun cuando sigan existiendo grandes diferencias de concentración entre las corrientes de alimentación y de descarga.

La limitación de flujo tapón no es importante en un reactor diferencial. Las desviaciones de conversiones bajas con respecto al flujo tapón no resultan en cambios de concentración significativos, cualquiera que sea la causa.

Cuando no pueden lograrse las condiciones de velocidad aproximadamente constante, los datos de conversión medidos representaran el valor integrado de las velocidades que existen en todas las partes del reactor. Un reactor de laboratorio que opere en esta forma se llama ***reactor integral.*** El problema de obtener una ecuación de velocidad es esencialmente el de ***diferenciar*** la conversión total medida para determinar valores de punto de la velocidad, ***o integrar*** una forma supuesta de la ecuación de velocidad y comparar los resultados con los datos de conversión experimentales. Para que cualquiera de estos métodos tenga probabilidades de éxito, debe permane-

[7] H. A. Massaldi y J. A. Maymo, *J. Catal.* 14, 611 (1969).

Tabla 4-1 Métodos experimentales para obtener datos con sistemas de flujo tubular.

Tipo de reactor	Características	Interpretación de los datos
Diferencial	Temperatura, composición y presión constantes (es decir, velocidad constante)	Datos de velocidad obtenidos directamente. Interpretación simple
Integral *(A)*	Temperatura y presión casi constantes (la velocidad depende únicamente de la composición)	La interpretación de los datos integrales generalmente es satisfactoria mediante una diferenciación gráfica o el ajuste de las curvas de conversión integral
Integral *(B)*	Varian tanto la temperatura como la concentración en el reactor	La interpretación se complica con la variación de la temperatura. Si se conoce el efecto de la temperatura sobre la velocidad merced a mediciones independientes, la interpretación es teóricamente posible

cer constante el mayor número posible de variables. La situación ideal es aquella en la cual la única variable es la composición, es decir, cuando la temperatura y la presión son iguales en todas las partes del reactor. En esencia, este tipo de operación integral sólo se desvía un poco de la de un reactor diferencial. Si la temperatura y la composición cambian en forma significativa, el proceso de diferenciación de los datos experimentales para obtener una ecuación de velocidad es de exactitud dudosa y, de hecho, pocas veces tiene éxito.

En la Tabla 4-1 se resumen estas conclusiones relativas a la facilidad de interpretación de datos de laboratorio en términos de la ecuación de velocidad.

Una serie completa de datos de reactor integral está compuesta por mediciones de la conversión para diferentes flujos, efectuando cada corrida con relaciones de reactantes, presión y temperatura constantes (si es posible). Luego se llevan a cabo corridas adicionales investigando la conversión en función del flujo con diferentes relaciones de reactantes,[8] pero a la misma temperatura y presión. Este procedimiento se continúa hasta obtener datos que cubran un amplio intervalo de relaciones de reactantes, temperaturas y presiones, que puedan usarse en el reactor comercial. Un medio útil para resumir los resultados consiste en preparar gráficas de V/F en función de la conversión a valores constantes de relación de reactantes y de p_t. Estas gráficas para representar los datos experimentales corresponden a la forma de la ecuación de diseño para reactores continuos [Ec. (3-18)]. La forma de estas curvas está determinada por la naturaleza de la velocidad y proporcionan información cualitativa relacionada con la ecuación de velocidad.

*El efecto de los productos intermedios o finales sobre la velocidad puede comprobarse afiadiendo estos componentes a la alimentación. Este es un procedimiento especialmente valioso cuando se usa un reactor diferencial.

Los dos procedimientos para el tratamiento de los datos de un reactor integral son equivalentes a los métodos de integración y diferenciación que se describieron en la **Sec.** 2.9 para los sistemas por lotes. En el método de integración se supone una ecuación de velocidad y después se integra la ecuación de **diseño.** Esta integración da una relación entre V/F y x que puede compararse con los datos experimentales. La etapa final consiste en seleccionar laecuación de velocidad que mejor concuerde con las curvas x- V/F experimentales para todas las condiciones de relación de **reactantes,** temperatura y presión. El método diferencial involucra la diferenciación gráfica de las curvas V/F en función de x, obteniéndose así la velocidad de reacción como una función de la composición. Luego pueden probarse varias ecuaciones de velocidad supuestas para encontrar su concordancia con los datos de **composición-**velocidad.

Es posible que la forma más clara de explicar estos métodos de interpretación de datos de laboratorio sea considerar ejemplos específicos con algún detalle, puntualizando las características del método general y aplicable a cualquier reacción. En el Ej. 4-4 los métodos de integración y diferenciación se aplican a un sistema simple de una sola reacción. El Ej. 4-5 se basa en un sistema de una reacción más complicado, y en el Ej. 4-6 participan varias reacciones.

Ejemplo 4-4. Se hace un estudio cinético de la descomposición del **acetaldehído** a 518 °C y 1 atm de presión en un aparato continuo. La reacción es

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

El acetaldehído se hierve en un frasco y se pasa a través de un tubo de reacción que se mantiene, mediante un horno, a 518 °C. El tubo es de 3.3 cm de DI y 80 cm de largo. La velocidad de la alimentación al tubo se varía cambiando la velocidad de ebullición. En la Tabla 4-2 se muestran los análisis de dos productos obtenidos al final del tubo.

¿**Cuál** sería la ecuación de velocidad satisfactoria para estos datos?

SOLUCIÓN: Se probará una ecuación de segundo orden, $r = -k_2(C_A)^2$, por los métodos integral y diferencial. Para utilizar cualquiera de ellos, es necesario expresar la velocidad en términos de la conversión de acetaldehído. Esto puede lograrse aplicando balances de materiales y la ley de los gases ideales.

El flujo molal de acetaldehído que entra al tubo de reacción es F_A. En un punto donde la conversión es x será $N_A = F_A(1 - x)$. Las velocidades **molales** de los otros componentes serán

Tabla 4-2

Velocidad del flujo, g/h	130	50	21	10.8
Fracción de acetaldehído que se descompone	0.05	0.13	0.24	0.35

$$\text{Metano} = xF_A$$
$$\text{Monóxido de carbono} = xF_A$$
$$\text{Velocidad total de flujo} = F_A(1 + x)$$

En base a la ley de los gases ideales, la concentración de acetaldehído será:

$$C_A = \frac{N_A}{Q} = \frac{1 - x}{(1 + x)(R_g T/p_t)}$$

La expresión de segundo orden para la velocidad en términos de la conversión es

$$\mathbf{r}_A = -k_2(C_A)^2 = -\left(\frac{p_t}{R_g T}\right)^2\left(\frac{1 - x}{1 + x}\right) \qquad \text{(A)}$$

Método de integración. La **Ec.** (A) puede sustituirse en la expresión de **diseño, Ec. (3-18),** para evaluar la suposición de segundo orden.

$$\frac{V}{F_A} = \frac{1}{k_2(p_t/R_g T)^2}\int_0^{x_1} \frac{dx}{[(1 - x)/(1 + x)]^2}$$

Después de integrar, se obtiene

$$k_2\left(\frac{p_t}{R_g T}\right)^2 \frac{V}{F_A} = \frac{4}{1 - x} + 4 \ln (1 - x) + x - 4 \qquad \text{(B)}$$

que proporciona la relación requerida entre V/F_A y x, la cual debe ahora probarse con los datos experimentales. Puesto que

$$V = \pi\frac{3{,}3^2}{4} \times (80) = 684 \text{ cm}^3$$

los datos experimentales pueden expresarse en términos de V/F_A, como se muestra en la Tabla 4-3. La **Ec.** (B) puede utilizarse para calcular un valor de k para cada serie de x y valores de V/F_A dados en la tabla. Por ejemplo, a x = 0.13, sustituyendo en la **Ec.** (B), se obtiene

$$k_2\left[\frac{1}{0.082(518 + 273)}\right]^2 (2\,160) = \frac{4}{1 - 0.13} + 4 \ln (1 - 0.13) + 0.13 - 4$$

$$k_2 = 0.33 \text{ L/(mol g)(s)}$$

Los valores de k_2 para la otra serie de tres valores, que se muestran en la última columna de la tabla, concuerdan razonablemente entre sí.

Antes de proceder con el método diferencial, es necesario aclarar algunos conceptos con respecto al **término** V/F_A de la **Ec.** (3-18). Los datos **experimenta-**

Tabla 43

Conversión	Alimentación g/h	moles g/s	V/F_A, (L)(s)/mol g	k_2, L/(mol g)(s)
0.05	130	0.000825	828	0.32
0.13	50	0.000316	2160	0.33
024	21	0.000131	5.210	0.32
0.35	10.8	0.0000680	10000	0.33

les se obtuvieron en el Ej. 4-4 en la forma normal variando la velocidad de alimentación en un mismo reactor. Con respecto a la Ec. (3-18), V fue constante pero F_A vario entre corrida y corrida. En contraste, la Ec. (3-18) se obtuvo de la (3-17) integrando con respecto a un reactor (volumen variable) operando a una velocidad de alimentación F_A constante. Surge entonces la interrogante: ¿Se puede usar la Ec. (3-18) para relacionar datos obtenidos a diversos valores de F_A con V constante? Tal como se señaló en la Sec. 3-6, el cociente V/F_A esta relacionado con el tiempo de residencia de un elemento de fluido en el reactor. Por consiguiente, el problema es si se obtiene el mismo efecto de tiempo de residencia al variar la velocidad de alimentación que se logra al cambiar el volumen del reactor. Por ejemplo, ¿se observaría la misma variación de conversión duplicando la velocidad de alimentación que reduciendo el volumen del reactor a la mitad de su valor original? El punto clave radica en que la velocidad es diferente en los dos casos. Si un cambio de velocidad no tiene efecto sobre la conversión (para el mismo tiempo de residencia), entonces, una variación de F_A es equivalente a una variación de V. Esto es cierto para un reactor de flujo tapón debido a que es un tipo ideal donde se supone que no hay dispersión axial y no existen gradientes radiales. La velocidad afecta a la magnitud de estas desviaciones con respecto al flujo ideal. Por tanto, para reactores *ideales,* podemos escribir las Ecs. (3-17) y (3-18) en la siguiente forma:

$$d\left(\frac{V}{F_A}\right) = -\frac{dx_A}{\mathbf{r}_A} \tag{3-17a}$$

o bien

$$\left(\frac{V}{F_A}\right) = -\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\mathbf{r}_A} \tag{3-18a}$$

donde los paréntesis indican que los efectos independientes de V y F_A pueden combinarse por medio de un cociente.

Método diferencial. En la Fig. 4-1 se grafican los datos experimentales de V/F_A en función de la conversión. De acuerdo con la Ec. (3-17*a*), la pendiente, $dx/d(V/F_A)$, de esta curva para cualquier conversión, da la velocidad de reacción $(-\mathbf{r}_A)$ en dicho punto. Las pendientes de la curva para cada conversión ex-

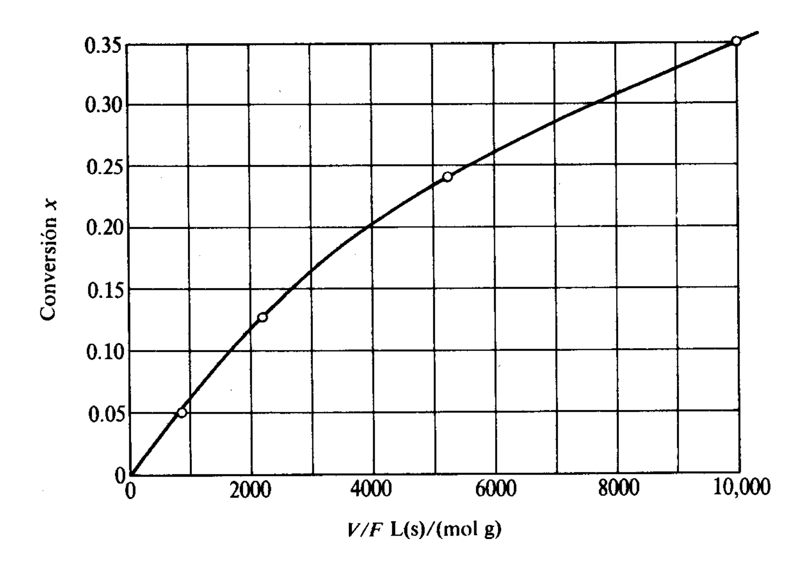


Fig. 4-1. Datos de conversión para la descomposición del acetaldehído

perimental se muestran en la segunda columna de la Tabla 4-4. Estas pendientes pueden compararse con la ecuación de velocidad supuesta, bien sea trazando una gráfica de ln en razón de r y ln[(1 — x)/(1 + x)] de acuerdo con la Ec. (A) y observando si se obtiene o no una línea recta de pendiente igual a 2, o comparando los valores de k_2 directamente de la Ec. (A). Siguiendo este segundo procedimiento, a x = 0.13 se tiene

$$r = -4.9 \times 10^{-5} = -k_2 \left[\frac{1}{0.082(791)}\right]^2 \left(\frac{1 - 0.13}{1 + 0.13}\right)^2$$

$$k_2 = 0.35 \text{ L/(mol g)(s)}$$

Los resultados a otras conversiones se muestran en la tercera columna de la Tabla 4-4. Si bien hay alguna variación de punto a punto, no existe una tendencia significativa. Por tanto, el método diferencial también confirma la validez de la ecuación de velocidad en segundo orden. La variación se debe a errores asociados con la medida de las pendientes de la curva en la Fig. 4-1.

Tabla 4-4

Conversión	Pendiente de la Fig. (4-1), mol g/(L)(s)	k_2 L/(s)(mol g)	k_1 s^{-1}
0.05	6.2×10^{-5}	0.32	0.0045
0.13	4.9×10^{-5}	0.35	0.0041
0.24	2.8×10^{-5}	0.33	0.0030
0.35	2.0×10^{-5}	0.35	0.0027

Ecuación de velocidad de primer orden. Para llevar a cabo una comparación, el método diferencial se aplicará a un mecanismo de primer orden. La expresión de la velocidad, reemplazando la Ec. (A), será

$$r = -k_1 C_A = -k_1 \frac{p_t}{R_g T} \frac{1 - x}{1 + x} \qquad \text{(C)}$$

Este mecanismo puede probarse, calculando valores de k_1 a partir de las velocidades de reacción experimentales, empleando la Ec. (C). Por ejemplo, para x = 0.13,

$$-r = \text{pendiente} = 4.9 \times 10^{-5} = k_1 \frac{1}{0.082(791)} \frac{1 - 0.13}{1 + 0.13}$$

$$k_1 = 0.0041 \text{ s}^{-1}$$

Los valores de k_1 para otras conversiones (cuarta columna Tabla 4-4), muestran una tendencia clara hacia valores menores a altas conversiones. Esto indica que la velocidad de la reacción de primer orden no es probable.

Ejemplo 4-5. Se utiliza un reactor continuo en forma de tubo de acero inoxidable de 1 plg de diámetro y 6 plg de largo, empacado con sal de roca inerte, para estudiar la reacción no catalítica homogénea,

$$\frac{4}{b} S_b + CH_4 \rightarrow 2H_2S + CS_2$$

Las mediciones se efectúan a presión atmosférica en fase de vapor a 600 "C. De los datos disponibles de la velocidad de disociación de las especies de azufre es razonable suponer que las reacciónes

$$S_8 \rightleftharpoons 4S_2$$

$$S_6 \rightleftharpoons 3S_2$$

son muy rápidas con respecto a la combinación del vapor de azufre con el metano. Por consiguiente, suponga que existe un equilibrio entre S_8, S_6 y S_2. El volumen vacío, medido por desplazamiento de benceno, fue de 35.2 cm^3. La conversión de metano a disulfuro de carbono (x) se midió a varias velocidades de flujo variando también las relaciones iniciales de los reactantes, y los resultados se muestran en la Tabla 4-5. El símbolo (S_2) se refiere a la cantidad total de azufre presente en forma de vapor expresado como S_2. Es decir,

$$(S_2) = N_{S_2} + 3N_{S_6} + 4N_{S_8}$$

en donde los valores de N se refieren al número de moles de cada especie de azufre.

Para este ejemplo se supone que la única especie de azufre que existe es el S_2 . Entonces, se procede a comprobar las suposiciones de ecuaciones de velocidad de primer y segundo orden con los datos experimentales.

Tabla **4-5**

Corrida	Velocidad de flujo, moles g/h (CH,),	$(S_2)_f$	$(CS_2)_p$	Relación de reactantes, moles de (S_2)/moles de CH,	Conversión de CH,, x
55	0.02975	0.0595	0.0079	2	0.268
58	0.0595	0.119	0.0086	2	0.144
57	0.119	0.238	0.0078	2	0.066
59	0.119	0.238	0.0072	2	0.060
56	0.238	0.476	0.0059	2	0.025
75	0.0595	0.119	0.0079	2	0.133
76	0.02975	0.0595	0.0080	2	0.269
77	0.119	0.238	0.0069	2	0.058
78	0.0893	0.0893	0.0087	1	0.0975
79	0.119	0.0595	0.0096	0.5	0.0807

SOLUCIÓN: Es conveniente transformar los datos a una conversión x_t ***basada en la alimentación total.*** Por ejemplo, para la corrida 55,

$$F_t = 0.02975 + 0.0595 = 0.0892 \text{ mol g/h}$$

$$\frac{V}{F_t} = \frac{35.2}{0.0892} = 395$$

$$x_t = \frac{0.0079}{0.0892} = 0.0890$$

donde F_t es la velocidad mola1 de alimentación. La Tabla 4-6 muestra los valores correspondientes para x_t y V/F_t. Estos resultados **están graficados** en la Fig. 4-2. Nótese que

$$x_t = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles totales de alimentación}} = x \frac{\text{moles de CH, en la alimentación}}{\text{moles totales de alimentación}} = x \frac{1}{1+a}$$

Tabla 4-6

Corrida	Conversión x_1	$(x_t)_1$	V/F_t, $(cm^3)(h)/mol\ g$	$-\log[1-(a+1)(x_t)_1]$ o $-\log(1-x_1)$	$k_1 \times 10^4$	$(k_1)_s \times 10'$
55	0.268	0.0890	395	0.135	7.87	3.93
58	0.144	0.0480	197	0.0675	7.90	3.95
57	0.066	0.022	98.6	0.0297	6.93	3.46
59	0.060	0.020	98.6	0.0269	6.29	3.15
56	0.025	0.00833	49.3	0.0110	5.14	2.51
75	0.133	0.0443	197	0.0620	7.25	3.62
76	0.269	0.0895	395	0.136	7.95	3.97
77	0.058	0.0193	98.6	0.0269	6.05	3.02
78	0.0975	0.0487	197	0.045	5.30	5.45
79	0.0807	0.0538	197	0.0368	4.31	9.90

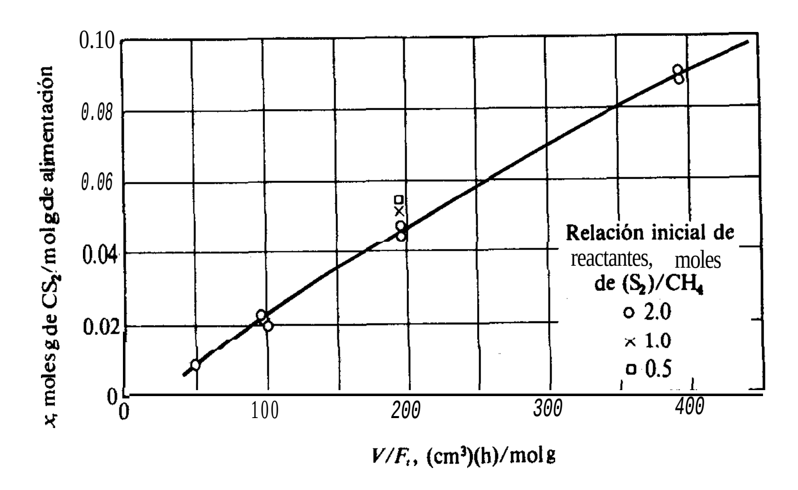


Fig. 4-2 Datos experimentales de conversión para la sulfuración del metano.

o

$$x = (a + 1)x_t$$

donde a es el número de moles de azufre en la alimentación por mol de metano.

Se pueden suponer dos mecanismos de primer orden, uno con respecto al metano y otro con respecto al vapor de azufre (S_2). Empezando con la suposición de primer orden para el metano y aplicando la Ec. (3-18) se tiene

$$\frac{V}{F_t} = \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{r} = \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{k_1 p_{CH_4}} = \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{k_1 y_{CH_4}} \tag{A}$$

donde r es la velocidad positiva de producción de disulfuro de carbono. Para gases ideales

$$p_{CH_4} = y_{CH_4} p_t = y_{CH_4}$$

La fracción molar del metano varía con la conversión. Por tanto, para relacionar y_{CH_4} y x_t se requiere del conocimiento del número de moles de cada componente presente en función de su conversión. Puesto que se supone que todo el azufre está presente en forma de S_2, el número de moles de S_2 y de CH_4 son fáciles de calcular. Así, a la entrada del reactor, para una relación molal de S_2 a CH_4 de 2, que corresponde a todas las corridas excepto la 78 y la 79, la fracción molal que entra al reactor es

$$y_{CH_4} = \frac{1}{2 + 1} = 0.333$$

Si se toma una base de 1 mol de CH_4 y dos moles de S_2, en cierta parte del reactor donde la conversión es x_t, el número de moles de cada componente será

$$CS_2 = x = 3x_t$$
$$H_2S = 2x = 6x_t$$
$$CH_4 = 1 - x = 1 - 3x_t$$
$$S_2 = 2 - 6x_t$$

Moles totales = 3

Por lo que las fracciones molares son

$$y_{CH_4} = \frac{1 - 3x_t}{3} = 0.333 - x_t$$

$$y_{S_2} = \frac{2 - 6x_t}{3} = 0.667 - 2x_t$$

De una forma más general, si la relación molal inicial de azufre CH_4 a metano es a,

$$\left.\begin{aligned} y_{CH_4} &= \frac{1 - (1 + a)x_t}{1 + a} = \frac{1}{1 + a} - x_t \\ y_{S_2} &= \frac{a - 2(1 + a)x_t}{1 + a} = \frac{a}{1 + a} - 2x_t \end{aligned}\right\} \qquad \text{(B)}$$

Usando el método integral, la Ec. (A) puede integrarse ahora con respecto a (B),

$$\frac{V}{F_t} = \frac{1}{k_1}\int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{1/(1 + a) - x_t} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1/(1 + a) - (x_t)_1}{1/(1 + a)}$$

$$= -\frac{1}{k_1} \ln [1 - (a + 1)(x_t)_1] = -\frac{1}{k_1} \ln (1 - x_1) \qquad \text{(C)}$$

donde $(x_t)_1$ es la conversión de salida del reactor. Los datos $(x_t)_1 - V/F_t$ que se muestran en la Tabla 4-6 pueden usarse para probar la Ec. (C). En vez de trazar curvas obtenidas con la Ec. (C) y diferentes valores de k_1 para compararlas con la curva experimental (Fig. 4-2), resulta más efectivo usar cualquiera de los dos siguientes métodos:

1. Se grafican los datos experimentales x- V/F_t que se dan en la Tabla 4-6 en forma de $-\ln(1 - x_1)$ en función de V/F_t. Este método de graficación debe resultar en una línea recta si la expresión de velocidad supuesta es correcta. La Fig. 4-3 muestra que esto no es cierto cuando la velocidad es de primer orden con respecto al metano. Con una relación constante de reactantes de $a = 2.0$, todos los puntos forman una línea recta, pero los datos para otras proporciones de reactantes se desvían considerablemente de la línea recta.
2. De los datos de la Tabla 4-6 se calculan los valores de k_1 requeridos por la Ec. (C) pata cada una de las corridas. Si estos valores son esencialmente constan-

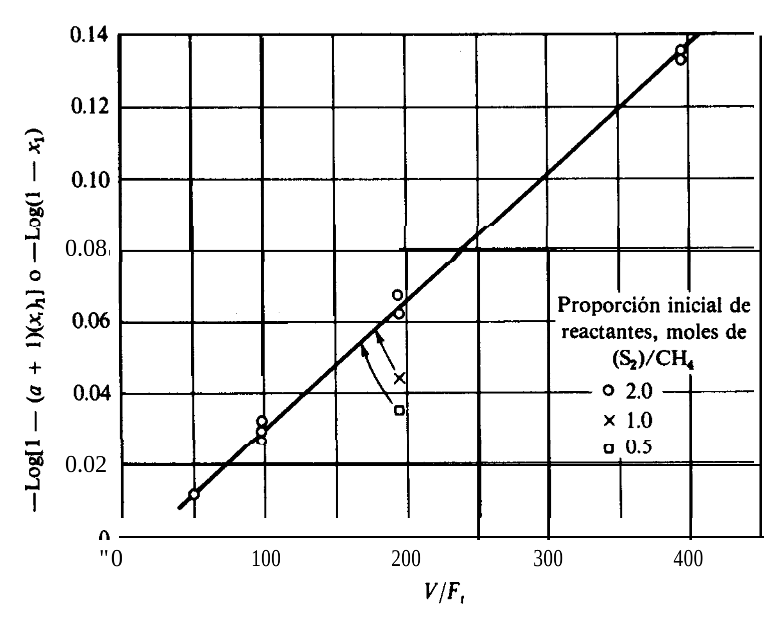


Fig. 4-3. Prueba del mecanismo de primer orden con respecto a CH,

tes, el mecanismo supuesto concuerda con los datos. Para este caso, los valores resultantes de k_1 son los que se muestran en la sexta columna de la Tabla 4-6. Nuevamente, las corridas para diferentes proporciones de reactantes, indican que la ecuación de velocidad supuesta no concuerda con los datos.

Como se verá más adelante, la naturaleza de la ecuación de velocidad supuesta puede ser suficientemente compleja para no permitir la integración analítica de la ecuación de diseño (A). No obstante, en tales casos se puede evaluar gráficamente la integral $\int dx_t/\mathbf{r}$ y aplicar entonces ya sea el método 1 o el 2, para determinar qué tan apropiada es la suposición. Ambos métodos son generales y, por tanto, aplicables a cualquier reacción.

La Ec. (3-18) para un mecanismo supuesto que sea de primer orden con respecto al vapor de azufre S_2, se obtiene sustituyendo el valor de y_{S_2} de la Ec. (B) por y_{CH_4} de la Ec. (A). De esta forma,

$$\frac{V}{F_t} = \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{(k_1)_S y_{S_2}} = \frac{1}{(k_1)_S} \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{a/(1+a) - 2x_t}$$

$$= -\frac{1}{2(k_1)_S} \ln \frac{a - 2(a+1)(x_t)_1}{a} = \frac{-1}{2(k_1)_s} \ln\left(1 - \frac{2x_1}{a}\right) \qquad \text{(D)}$$

Para $a = 2$, la Ec. (D) se transforma en la Ec. (C) si $(k_1)_s = \frac{1}{2}k_1$. Entonces la prueba para este mecanismo es determinar si las dos corridas para $a = 1.0$ y $a = 0.5$ se encuentran en línea con los otros datos en una gráfica similar a la Fig. 4-3

o dan el mismo valor de $(k_1)_s$. Los valores de $(k_1)_s$ se muestran en la última columna de la Tabla 4-6. Es evidente que los resultados para la corrida con $a =$ 1 .O y 0.5 están bastante alejados del resto de los datos. Por tanto, *ningún* mecanismo de primer orden es satisfactorio.

Si se prueba un mecanismo de segundo orden, suponiendo de nuevo que todos los vapores de azufre estén presentes como S_2, la ecuación de **diseño** es

$$\frac{V}{F_t} = \int \frac{dx_t}{k_2 p_{CH_4} p_{S_2}} = \frac{1}{k_2} \int \frac{dx_t}{y_{CH_4} y_{S_2}}$$

$$= \frac{1}{k_2} \int \frac{dx_t}{\{[1/(1+a)] - x_t\}\{[a/(1+a)] - 2x_t\}}$$

Esta expresión puede simplificarse e integrarse para transformarse en[9]

$$\frac{V}{F} = \frac{a+1}{k_2} \int_0^{x_1} \frac{dx}{(1-x)(a-2x)}$$

$$= \frac{a+1}{a-2}\frac{1}{k_2}\left[\ln\left(1 - \frac{2}{a}x_1\right) - \ln(1 - x_1)\right] \tag{E}$$

$$= \frac{3}{2k_2}\frac{x_1}{1-x_1} \qquad \text{para } a = 2$$

La Fig. 4-4 muestra una gráfica de $[(a+1)/(a-2)] \times \{\ln[1-(2/a)x_1] - \ln(1-x_1)\}$ o $\frac{3}{2}\, x_1/(1-x_1)$ en función de V/F, con $a = 2$, para los datos experimentales. Es evidente que esta correlación constituye una mejoría con respecto a las anteriores, puesto que el punto para a = 1 .O **está** cerca de la linea recta. Sin embargo, el punto para a = 0.5 no se correlaciona satisfactoriamente. En base a esta investigación preliminar y despreciando las especies S_6 y S_8, se concluye que una velocidad de segundo orden es más apropiada que una de primer orden.

El siguiente ejemplo se refiere a reacciones múltiples donde todas ellas excepto una son muy **rápidas.** En estas condiciones sólo existe una constante de velocidad; el grado de verificación de las otras reacciones está determinado por. las constantes **termodinámicas** de equilibrio **(véase** la **Sec.** 1-4).

Ejemplo 4-6. Vuelva a analizar los datos del Ej. 4-5 tomando en cuenta la existencia de S_8, S_6 y S_2.

(a) Suponga que el S_2 es la especie de azufre en fase vapor que reacciona con el metano de acuerdo a una ecuación de velocidad de segundo orden.

(b) Compruebe si una ecuación de velocidad de segundo orden con S_6 o S_8 y CH, sería más adecuada que la de S_2.

SOLUCIÓN: *(a)* Para tomar en cuenta la presencia de las especies S_6 o S_8, Supondremos condiciones de equilibrio entre S_2, S_6 y S_8, usando las siguientes constantes de equilibrio a 600 °C:

[9] La Ec. (E) es indeterminada para a = 2. Por tanto, es necesario sustituir a = 2 antes de la integración y obtener la solución particular.

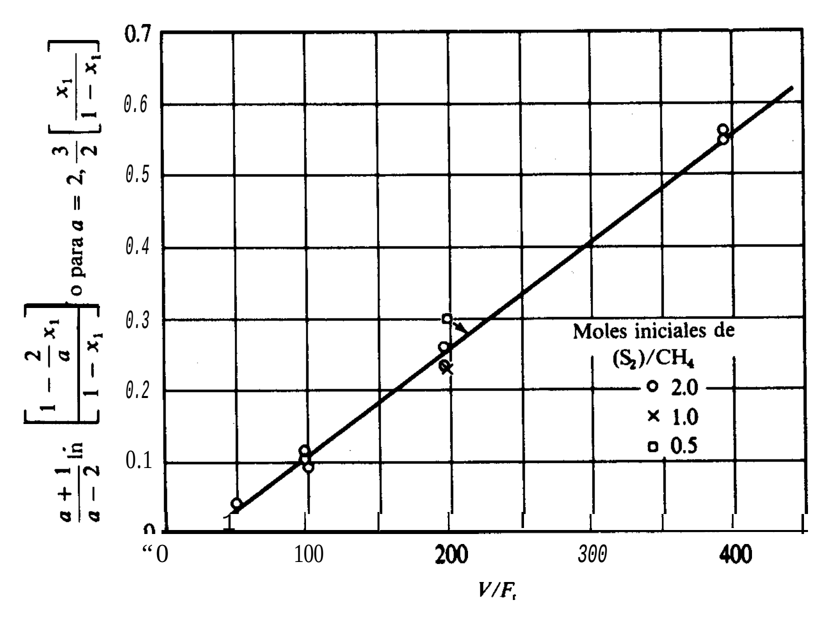


Fig. 4-4. Prueba para el mecanismo de reacción de segundo orden

$$\tfrac{1}{4}S_8 \rightarrow S_2 \qquad K_p = 0.930\ (\text{atm})^{3/4}$$

$$\tfrac{1}{3}S_6 \rightarrow S_2 \qquad K_p = 0.669\ (\text{atm})^{2/3}$$

Esta información, junto con la estequiometría de la reacción, puede usarse para desarrollar expresiones parecidas a las Ecs. (B) para la relación entre y_{S_2} o y_{CH_4} y la conversión. Supóngase que a la entrada del reactor hay a moles de vapor de azufre por mol de metano. Sin embargo, a son las moles totales de azufre consideradas como S_2, no la suma de las moles de S_2, S_6 y S_8. Si α_0, β_0 y γ_0 representan las moles de S_2, S_6 y S_8 que entran al reactor, las moles totales de azufre consideradas como S_2 serán

$$a = a_0 + 3\beta_0 + 4\gamma_0$$

En el punto del reactor donde la conversión sea x, las moles de cada componente serán

$$CS_2 = x$$

$$H_2S = 2x$$

$$CH_4 = 1 - x$$

$$S_2 = a$$

$$S_6 = \beta$$

$$S_8 = \gamma$$

$$\text{Total moles} = \alpha + \beta + \gamma + 2x + 1$$

La conversión x ha sido definida en términos del metano que reacciona. También puede escribirse en términos del azufre utilizado, lográndose así una correlación entre x, α, β y γ. Si (S_2) representa las moles totales de azufre (consideradas como S_2) presentes en cualquier punto del reactor,

$$x = \tfrac{1}{2}[a - (S_2)]$$

pero

$$S_2 = \alpha + 3\beta + 4\gamma$$

luego,

$$x = \frac{a - \alpha - 3\beta - 4\gamma}{2} \qquad \text{(A)}$$

Deben existir dos relaciones adicionales entre x, α, β y γ, debido a los equilibrios de disociación:

$$0.930 = \frac{p_{S_2}}{P_r} = \frac{y_{S_2}}{y_{S_8}^{1/4}} = \frac{\alpha}{\gamma^{1/4}(\alpha + \beta + \gamma + 2x + 1)^{3/4}} \qquad \text{(B)}$$

$$0.669 = \frac{p_{S_2}}{p_{S_6}^{1/3}} = \frac{y_{S_2}}{y_{S_6}^{1/3}} = \frac{\alpha}{\beta^{1/3}(\alpha + \beta + \gamma + 2x + 1)^{2/3}} \qquad \text{(C)}$$

Las Ecs. (A) a (C) permiten la evaluación de α, β y γ a cualquier conversión y proporción de reactantes a. Luego, las fracciones molares se obtienen inmediatamente mediante las expresiones

$$y_{S_2} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + \gamma + 2x + 1}$$

$$y_{CH_4} = \frac{1 - x}{\alpha + \beta + \gamma + 2x + 1}$$

Para ilustrar el segundo método de calculo, considere que $a = 2$. A la entrada del reactor, x = 0.0 y las Ecs. (A) a (C) toman las siguientes formas

$$2 = \alpha + 3\beta + 4\gamma$$

$$\gamma^{1/4}(\alpha + \beta + \gamma + 1)^{3/4} = \frac{\alpha}{0.93}$$

$$\beta^{1/3}(\alpha + \beta + \gamma + 1)^{2/3} = \frac{\alpha}{0.669}$$

Resolviéndolas por tanteos se obtiene

$$a = 0.782 \qquad y_{S_2} = \frac{0.782}{2.171} = 0.360$$

$$\beta = 0.340 \qquad y_{S_6} = \frac{0.340}{2.171} = 0.156$$

$$\gamma = 0.049 \qquad y_{S_8} = \frac{0.049}{2.171} = 0.023$$

$$CH_4 = 1.000 \qquad y_{CH_4} = \frac{1.000}{2.171} = 0.461$$

$$\text{Total} = 2.171 \qquad \sum y = 1.000$$

Las fracciones molales que corresponden a cualquier conversión pueden evaluarse de la misma manera. En la Fig. 4-5 se muestran los resultados de tales cálculos, graficando la composición de la mezcla reaccionante en función de x. La información sobre otros valores de a se obtiene en forma análoga.

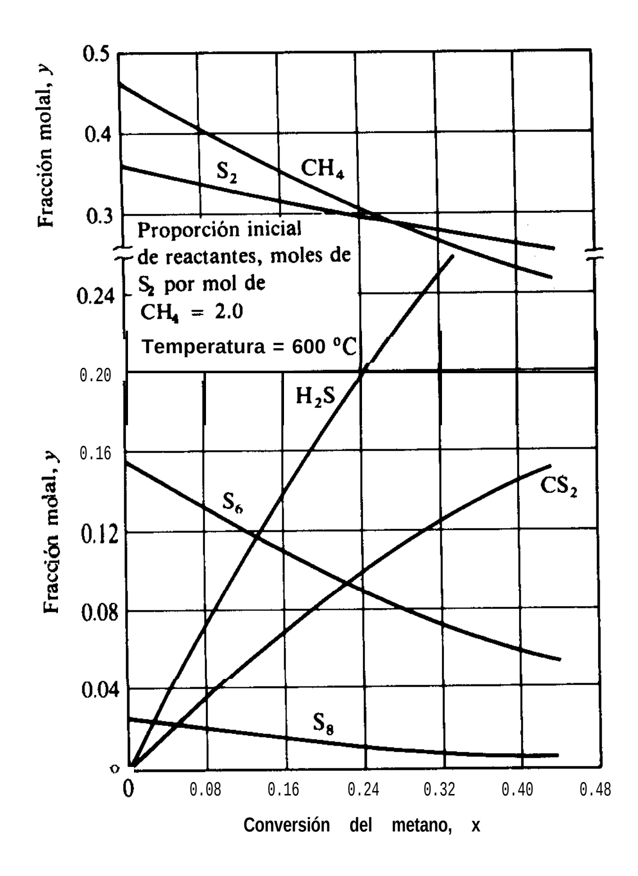


Fig. 4-5 Composición de la mezcla reaccionante en función de la conversión para la sulfuración del metano.

Esto proporciona los datos necesarios para probar la expresión de velocidad de segundo orden. Sin embargo, el procedimiento de cálculo empleado en el Ej, 4-5 no es aplicable, debido a que la ecuación de diseño

$$\frac{V}{F_t} = \frac{1}{k_2'} \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{y_{CH_4} y_{S_2}} \qquad \text{(D)}$$

no puede integrarse analíticamente. Esto conduce a dos alternativas posibles. El método integral involucra la evaluación gráfica de la integral en la Ec. (D) para cada punto experimental, con el valor medido para la conversión como límite superior de cada caso. Este procedimiento conduce a los valores de $\int_0^{(x_t)_1} dx_t / y_{CH_4} y_{S_2}$ para cada valor de V/F_t que se muestran en la Tabla 4-6. Los resultados se dan en la cuarta columna de la Tabla 4-7 y en forma gráfica en la Fig. 4-6, con V/F_t en las abscisas y $\int_0^{(x_t)_1} dx_t / y_{CH_4} y_{S_2}$ en las ordenadas. Si el mecanismo supuesto es una interpretación satisfactoria de los datos, la Fig. 4-6 debe resultar en una línea recta con una pendiente igual a k_2'. Esto resulta evidente cuando la Ec. (D) se reordena en la siguiente forma:

$$\int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{y_{CH_4} y_{S_2}} = k_2' \frac{V}{F_t}$$

La gráfica demuestra que esta condición se satisface esencialmente.

El otro enfoque, esto es, el método diferencial, considera la diferenciación gráfica de los datos para compararlos con la forma diferencial de la Ec. (D). Si los datos se grafican en forma de x_t en función de V/F_t, tal como se hizo en la Fig. 4-2, la pendiente de la curva es igual a la velocidad de reacción. De esta forma, en base a la Ec. (D),

Tabla 4-7 Prueba de los mecanismos de reacción para la sulfuración del metano.

Corrida	Proporción de reactantes	V/F_t	$\int_0^{(x_t)_1} dx_t/y_{CH_4} y_{S_2}$, $b = 2$	$b = 6$	$b = 8$
55	2	395	0.762	2.11	17.0
58	2	197	0.347	0.890	6.64
51	2	98.6	0.144	0.350	2.48
59	2	98.6	0.130	0.315	2.23
56	2	49.3	0.052	0.123	0.855
75	2	197	0.316	0.800	5.88
76	2	395	0.765	2.17	17.1
77	2	98.6	0.126	0.303	2.15
78	1	197	0.315	1.27	12.1
79	0.5	197	0.388	2.97	36.8

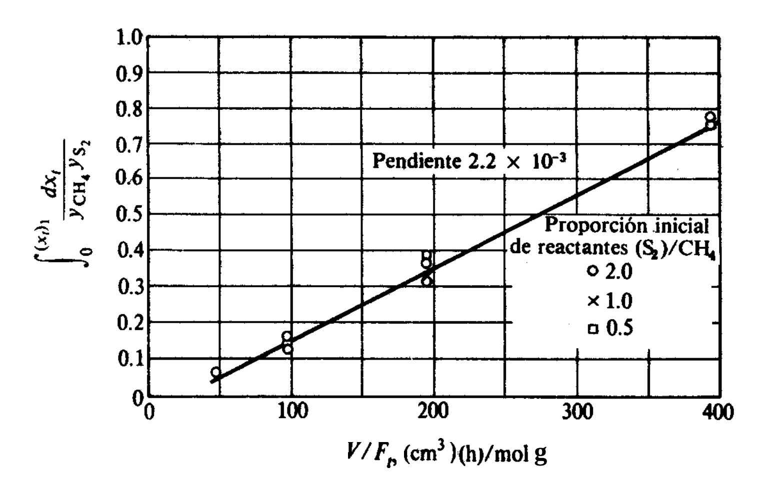


Fig. 4-6 Prueba para la ecuación de velocidad $r = k'_2\, p_{CH_4}\, p_{S_2}$.

$$d\left(\frac{V}{F_t}\right) = \frac{dx_t}{k'_2\, y_{CH_4} y_{S_2}}$$

$$\frac{dx_t}{d(V/F_t)} = \text{pendiente} = k'_2\, y_{CH_4} y_{S_2}$$

Si se toma la pendiente a varios valores de conversión en base a la Fig. 4-2, y de la Fig. 4-5 se leen los valores correspondientes de y_{CH_4} y y_{S_2}, repitiendo este proceso para cada proporción de reactantes, se dispondrá de una información bastante completa relacionada con el efecto de la composición sobre la velocidad. Entonces, puede probarse la ecuación $r = k^1 y_{CH_4} y_{S_2}$ observando la constancia de los valores caculados para k'_2.

(*b*) Los resultados de la parte (*a*) indican que la suposición de que el S_2 considerado como la especie gaseosa de azufre activo en un mecanismo de segundo orden, da una interpretación satisfactoria de los datos de conversión. Sin embargo, es importante conocer si se pueden obtener correlaciones igualmente buenas suponiendo que el S_6 o el S_8 son las formas reactivas. Para hacer esto, las ecuaciones de diseño, correspondientes a la Ec. (3-18), para las otras especies de azufre, se pueden escribir como sigue

$$\frac{V}{F_t} = \frac{1}{k'_6} \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{y_{CH_4} y_{S_6}} \tag{E}$$

$$\frac{V}{F_t} = \frac{1}{k'_8} \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{y_{CH_4} y_{S_8}} \tag{F}$$

Las Figs. 4-7 y 4-8, que muestran las integrales de (E) y (F) en función de V/F_t, se prepararon por integración gráfica, usando la Fig. 4-5 para las

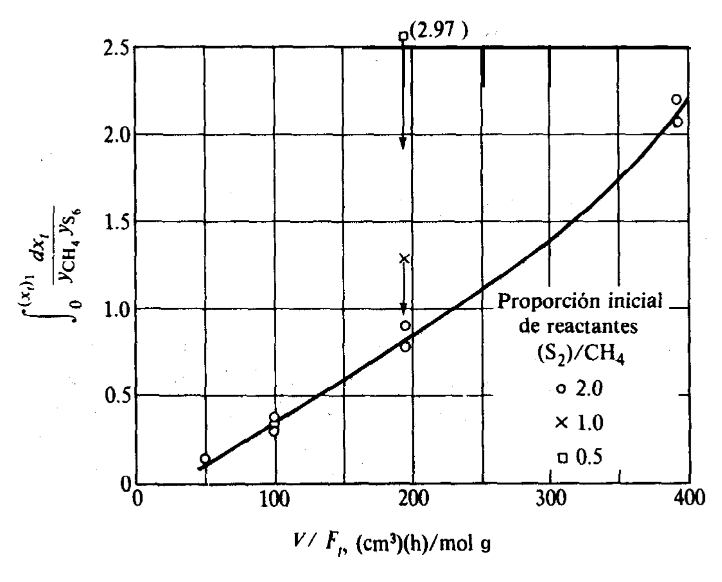


Fig. 4-7 Prueba de la ecuación de velocidad $r = k'_6\, p_{CH_4}\, p_{S_6}$

'relaciones de x_t con y_{S_6} y y_{S_8}. Los valores de las integrales se dan en las dos últimas columnas de la Tabla 4-7. Vemos que, en contraste con la Fig. 4-6, basada en el S_2, los datos no forman una línea recta como lo requieren las Ecs. (E) y (F). **Además,** los puntos para diversas proporciones de reactantes no concuerdan. Podemos decir que un mecanismo de segundo orden basado en el S_6 o el S_8 como la especie activa del azufre, no concuerda con los datos experimentales.

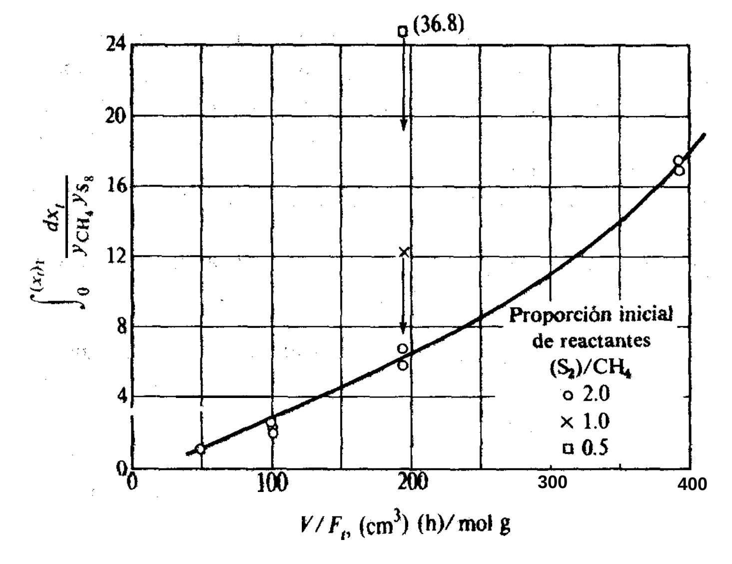


Fig. 4-8 Prueba de la ecuación de velocidad $r = k'_8\, p_{CH_4}\, p_{S_8}$.

La ecuación de velocidad de reacción preferida es

$$r = k'_2 p_{CH_4} p_{S_2}$$

De la Fig. 4-6, la pendiente de la línea recta es 2.2 x 10^{-3} mol g/(h)(cm^3)(atm)^2. Puesto que el número es igual a k'_2, la expresión final para la velocidad de la reacción a 600 °C es[10]

$$r = 2.2 \times 10^{-3} p_{CH_4} p_{S_2}$$

Conviene puntualizar que no es recomendable hacer una declaración firme respecto al mecanismo de la reacción a partir de una cantidad limitada de datos como de los que se dispone en el Ej. 4-6. Posiblemente es mejor considerar que la ecuación anterior es una interpretación satisfactoria de los datos cinéticos. En los Caps. 9-12 se considerarán de nuevo los problemas para interpretar los datos cinéticos de laboratorio en términos de la ecuación de velocidad, al tratar las reacciones *catalíticas.*

4-4 Procedimiento de diseño-reactores de flujo tubular

Una vez que se ha establecido una expresión satisfactoria para la velocidad de reacción, tal como se describió en los Ejs. 4-4 a 4-6, esta ecuación de r se usa en el balance de masa [Ec. (3-18)], para determinar el tamaño del reactor en función de la conversión y de las condiciones de operación.

Para reacciones múltiples se sigue el mismo procedimiento que para una sola reacción. Sin embargo, en estos casos, la selectividad es tan importante como la conversión. Uno de los métodos de resolución consiste en formular un balance de masa con respecto al reactor para cada reacción. La selección de la especie sobre la cual se basa el balance de masa es arbitraria, pero generalmente se selecciona un reactante o un producto limitante. Una vez que se establece el grado de verificación de la reacción para una especie, las cantidades de las otras especies quedan fijadas por la estequiometría de la reacción (véase la Sec. 2-1 donde la única variable es el grado de verificación o la conversión). Por otra parte, se pueden escribir balances de masa con respecto al reactor para cada una de las especies. Para algunos problemas (véase el Ej. 4-9), este procedimiento es más simple que el establecimiento de un balance para cada reacción.

La primera parte del Ej. 4-7 ilustra el procedimiento para una sola reacción. En la segunda parte se considera un sistema de dos reacciones.

Ejemplo 4-7. En un anãlisis de los datos de Kasell para la deshidrogenación en fase de vapor del benceno en un reactor continuo homogéneo, Hougen y Watson[11] reportaron las reacciones

---

[10] Se puede determinar una energía de activación evaluando la velocidad específica de reacción k'_2 a otras temperaturas. Para este aspecto del problema véase R. A. Fisher y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 704 (1950).

[11] 0. A. Hougen y K. M. Watson, "Chemical Process Principles," Vol. 3, Pág. 846, John Wiley & Sons Inc., New York, 1947.

1. $2C_6H_6(g) \rightarrow C_{12}H_{10}(g) + H_2(g)$
2. $C_6H_6(g) + C_{12}H_{10}(g) \rightarrow C_{18}H_{14}(g) + H_2(g)$

y las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$\mathbf{r}_1 = 14.96 \times 10^6 e^{-15\,200/T}\left(p_B^2 - \frac{p_D p_H}{K_1}\right)$$ moles lb de benceno que reaccionó/(h)(pie³)

$$\mathbf{r}_2 = 8.67 \times 10^6 e^{-15\,200/T}\left(p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_2}\right)$$ moles lb de trifenilo o difenilo que reaccionó/(h)(pie³)

donde p_B = presión parcial del benceno, atm
p_D = presión parcial del difenilo, atm
p_T = presión parcial del trifenilo, atm
p_H = presión parcial del hidrógeno, atm
T = temperatura, K
K_1, K_2 = constantes de equilibrio para *las* dos reacciones en tkminos de presiones parciales.

Los datos sobre los que están basadas las ecuaciones de velocidad se obtuvieron a una presión total de 1 atm y a temperaturas de 1265 y 1400 °F, en un tubo de 0.5 plg y 3 pies de largo.

Se propone diseñar un reactor tubular que opere a una presión de 1 atm y a 1400 °F. (*a*) Determine la conversión total del benceno a di y trifenilo como función de la velocidad espacial. (b) Determine el volumen requerido del reactor para procesar 10 000 lb/h de benceno (la alimentación es benceno puro) en función de la conversión total. Para obtener un panorama relativamente simple del método empleado en la solución, primero resuelva el problema suponiendo que sólo tiene lugar la reacción 1, y luego proceda a la solución completa, considerando las dos reacciones consecutivas. (c) ¿Cuál es la velocidad espacial a la cual la concentración de difenilo es máxima? Suponga que el reactor operara isotérmicamente y que no hay otras reacciones importantes.

SOLUCIÓN: Puesto que el reactor es isotérmico, las constantes de equilibrio K_1 y K_2 tendrán valores fijos. Estos pueden estimarse a 1400 °F mediante las ecuaciones desarrolladas por Hougen y Watson, empleando los métodos descritos en la Sec. 1-4. Los resultados son

$$K_1 = 0.312$$

$$K_2 = 0.480$$

Ya que estos valores no son grandes, las reacciones inversas pueden ser importantes. A 1400 °F (1033 K) las dos velocidades, en términos de la velocidad de desaparición de benceno, son

$$r_1 = (14.96 \times 10^6)e^{-14.7}\left(p_B^2 - \frac{p_D p_H}{0.312}\right) = 6.23\left(p_B^2 - \frac{p_D p_H}{0.312}\right) \quad (A)$$

$$r_2 = (8.67 \times 10^6)e^{-14.7}\left(p_B p_D - \frac{p_T p_H}{0.480}\right) = 3.61\left(p_B p_D - \frac{p_T p_H}{0.480}\right) \quad (B)$$

Para cada reacción se puede escribir una ecuación del tipo de la Ec. (3-18). Si los balances de masas se basan en el benceno, las dos ecuaciones son:[12]

$$\frac{V}{F} = \int \frac{dx_1}{r_1} \quad (C)$$

$$\frac{V}{F} = \int \frac{dx_2}{r_2} \quad (D)$$

donde la conversión x_1 es el número de moles libra de benceno que desaparecen mediante la reacción 1, por mol libra de alimentación, y la conversión x_2 es el número de moles libra de benceno que desaparecen mediante la reacción 2, por mol libra de alimentación.

Si tomamos como base 1 .O mol de benceno que entra al reactor, las moles de cada componente con conversiones de x_1 y x_2 son:

$$H_2 = \tfrac{1}{2}x_1 + x_2$$

$$C_{12}H_{10} = \tfrac{1}{2}x_1 - x_2$$

$$C_6H_6 = 1 - x_1 - x_2$$

$$C_{18}H_{14} = x_2$$

$$\text{Moles totales} = 1.0$$

Puesto que el número de moles totales es igual a 1 .O, independientemente de los valores de x_1 y x_2, las fracciones molares también están dadas por estas cantidades. Si se supone que los componentes se comportan como gases ideales, las presiones parciales son

$$p_H = 1.0(\tfrac{1}{2}x_1 + x_2) = \tfrac{1}{2}x_1 + x_2$$

$$p_D = \tfrac{1}{2}x_1 - x_2$$

$$p_B = 1 - x_1 - x_2$$

$$p_T = x_2$$

Con estas relaciones es posible expresar las ecuaciones de velocidad (A) y (B) en términos de x_1 y x_2 como

[12] Puesto que la alimentación es benceno puro, no se necesita el subíndice de F; $F_{C_6H_6} = F$ = velocidad molal de alimentación total.

$$\mathbf{r}_1 = 6.23\left[(1 - x_1 - x_2)^2 - \frac{(\frac{1}{2}x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.312}\right] \tag{E}$$

$$\mathbf{r}_2 = 3.61\left[(1 - x_1 - x_2)(\tfrac{1}{2}x_1 - x_2) - \frac{x_2(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.480}\right] \tag{F}$$

En principio, las Ecs. (E) y (F) pueden introducirse en las ecuaciones de diseño (C) y (D) para calcular las conversiones de salida x_1 y x_2 para diversos valores de V/F.

Solución simplificada (se supone que la reacción 2 no es importante). Puesto que $x_2 = 0$, la Ec. (E) se simplifica en la siguiente forma

$$r = 6.23[(1 - x_1)^2 - 0.801(x_1)^2] \tag{G}$$

Esta expresibn puede introducirse en la ecuación de diseño (C) para integrar directamente:

$$\frac{V}{F} = \frac{1}{6.23}\int_0^{x_1} \frac{dx_1}{(1 - x_1)^2 - 0.801(x_1)^2}$$

$$= \frac{1}{6.23}\int_0^{x_1} \frac{dx_1}{(1 - 0.105x_1)(1 - 1.895x_1)}$$

$$= \frac{0.559}{6.23}\ln\frac{1 - 0.105x_1}{1 - 1.895x_1} \tag{H}$$

La Tabla 4-8 muestra los valores de V/F correspondientes a valores sucesivos de x_1 obtenidos por sustitución en la Ec. (H). Cada valor de V/F representa la relación del volumen del reactor a la velocidad de alimentación necesaria para obtener la conversión correspondiente. La Fig. 4-9 es una gráfica de los datos de la tabla.

La conversión de equilibrio es 52.8%, puesto que éste es el valor que corresponde a un tiempo infinito. Se podría haber obtenido el mismo resultado empleando la constante de equilibrio $k_1 = 0.312$ para calcular el rendimiento deequilibrio por medio del método descrito en la Sec. 1-4.

En muchos casos no se puede llevar a cabo la integración analítica de la ecuación de diseño [Ec. (C)J. Sin embargo, se puede hacer una integración numérica mediante diversos métodos .[13] El método de Euler es simple pero puede conducir a grandes, errores. El procedimiento de cuarto orden de Runge-Kutta reduce este margen de error pero requiere cálculos más laboriosos y complicados. Ilustraremos ambos métodos en este caso elemental

[13] Para una descripción de los métodos numéricos para la resolución de ecuaciones diferenciales, véase "Apllied Numerical Methods," Pág. 363, Brice Carnahan, H. A. Luther y James 0. Wilkes, John Wiley & Sons, Inc., New York (1969) y "Digital Computations for Chemical Engineers," Pág. 86, Leon Lapidus, McGraw-Hill Book Company, New York (1962).

Tabla 4-8

x_1, moles lb de C_6H_6 descompuestas/mol lb de alimentación	V/F, pies³ (h)/(mol lb de alimentación)	Velocidad espacial h^{-1}
		∞
0.0	0.0179	21,200
0.2	0.0409	9.280
0.3	0.0725	5230
0.4	0.123	3.080
0.5	0.260	1460
0.52	0.382	990
0.528†	∞	0

† Condiciones de equilibrio.

en el que es posible comparar con la resolución analítica. En los ejemplos del resto del libro usaremos normalmente el procedimiento más exacto de Runge-Kutta, refiriéndonos a este ejemplo para las ecuaciones de trabajo. Tanto el método de Euler como el de Runge-Kutta se prestan sin problemas a la programación computarizada. Cuando ya se dispone de un programa para el procedimiento Runge-Kutta, la resolución de las ecuaciones de trabajo, que son bastante complicadas, no requiere un esfuerzo personal significativo.

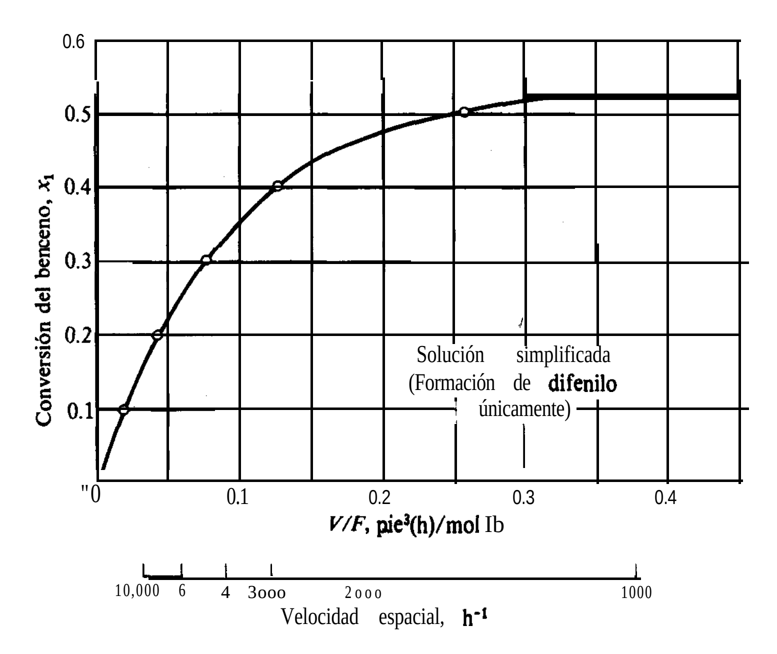


Fig. 4-9 **Deshidrogenación** del benceno **(solución** simplificada).

En el método de Euler, se supone la velocidad promedio, $\mathbf{r}$, para un incremento de la variable independiente; en nuestro ejemplo, esto es, $\Delta(V/F)$. Entonces, la **Ec.** (C) puede escribirse en forma de diferencia como

$$\text{Ax,} = \bar{\mathbf{r}}_1 \, \Delta(V/F) \qquad \text{(I)}$$

El procedimiento de **cálculo** se ilustra determinando x_1 para el primer incremento de V/F, empezando a la entrada del reactor. La velocidad a la entrada está dada por la **Ec.** (G), con $x_1 = 0$:

$$(\mathbf{r}_1)_0 = 6.23(1 - 0) = 6.23 \text{ moles lb de } C_6H_6 \text{ convertido/(h)(pie}^3\text{)}$$

Se selecciona un incremento A(V/F) = 0.0179 pie^3/(mol lb de alimentación)(h), de tal maneraque corresponda al primer resultado tabulado en la Tabla 4-8. En el método ***simple*** de Euler, la velocidad a la entrada del incremento V/F corresponde a $\mathbf{r}_1$. Entonces, la **conversión** a la salida del incremento es, de acuerdo a la **Ec.** (1):

$$(x_1)_1 = (x_1)_0 + \text{Ax,} = 0 + 6.23(0.0179) = 0.111$$

La velocidad a la salida de este primer incremento es, en base a la **Ec. (G),**

$$(\mathbf{r}_1)_1 = 6.23[(1 - 0.111)^2 - 0.801(0.111)^2] = 4.85$$

Se puede obtener un resultado más preciso mediante el método ***modificado*** de Euler. En esta modificación, el valor de $\mathbf{r}_1$ se considera como el promedio aritmético de las velocidades de entrada y salida del incremento; es decir,

$$\bar{\mathbf{r}}_1 = \frac{(\mathbf{r}_1)_0 + (\mathbf{r}_1)_1}{2} = \frac{6.23 + 4.85}{2} = 5.54$$

Con este valor revisado, la conversión a la salida del incremento es

$$(x_1)_1 = 0 + 5.54(0.0179) = 0.099$$

Para ilustrar el método de Runge-Kutta, efectuamos los cálculos para el mismo primer incremento. La **Ec.** (C) puede escribirse en forma diferencial como

$$\frac{dx_1}{d(V/F)} = \mathbf{r}_1(x_1) \qquad \text{(J)}$$

Para una variable dependiente (x_1), las ecuaciones de trabajo son:**

"Ibid.

$$k_0 = \Delta(V/F)\, r_1(x_{1_n}) \tag{4-6}$$

$$k_1 = \Delta(V/F)\, r_1(x_{1_n} + k_0/2) \tag{4-7}$$

$$k_2 = \Delta(V/F)\, r_1(x_{1_n} + k_1/2) \tag{4-8}$$

$$k_3 = \Delta(V/F)\, r_1(x_{1_n} + k_2) \tag{4-9}$$

donde n designa al navo incremento de V/F. El término $r_1(x_{1_n} + k_0/2)$ indica que la velocidad de reacción se evalúa a una conversión de $x_1 = x_{1_n} + k_0/2$. Usando estas ecuaciones, la conversión de salida del incremento $n + 1$ se obtiene a partir de la conversión de salida del incremento n por medio de la expresión

$$(x_1)_{n+1} = (x_1)_n + \tfrac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \tag{4-10}$$

Empezamos los cálculos a la entrada del reactor (n = 0) y se selecciona A(V/F) = 0.0179. La velocidad a la entrada del reactor tiene un valor ya calculado de 6.23. Entonces, en base a la Ec. (4-6),

$$k_0 = 0.0179(6.23) = 0.1115$$

A partir de la Ec. (G),

$$\begin{aligned} r_1(x_{1_0} + k_0/2) &= r_1(0 + 0.1115/2) \\ &= 6.23[(1 - 0.0557)' - 0.801(0.0557)^2] \\ &= 5.54 \end{aligned}$$

y de la Ec. (4-7),

$$k_1 = 0.0179(5.54) = 0.099$$

Los valores determinados de k_2 y k_3 se determinan de manera similar:

$$k_2 = 0.101$$

$$k_3 = 0.100$$

Finalmente, se usa la Ec. (4-10) para determinar la conversión de salida del primer incremento. De esta forma,

$$\begin{aligned} (x_1)_1 &= (x_1)_0 + \tfrac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \\ &= 0 + \tfrac{1}{6}(0.111 + 0.198 + 0.202 + 0.100) \\ &= 0.101 \end{aligned}$$

Podemos ya resumir los resultados obtenidos con los diversos métodos. La integración analítica (el resultado correcto) nos dio x_1 = 0.100 con V/F

= 0.0179. Con el método simple de Euler, x_1 = 0.11, esto es, un error del 11%. El procedimiento modificado de Euler y el método de Runge-Kutta produjeron resultados de x_1 = 0.099 y 0.101, respectivamente. Estos dos resultados están dentro del límite de 1% de error.

Con cualquiera de los métodos numéricos, el siguiente paso consiste en repetir los cálculos para incrementos sucesivos de V/F hasta lograr la conversión deseada. Los errores se acumulan a medida que aumenta el número de incrementos, en especial en el caso del método simple de Euler. Además, las integraciones numéricas se tornan más precisas a medida que se disminuye la magnitud del incremento.

Solución correcta (se consideran ambas reacciones). Al sustituir las ecuaciones de velocidad (E) y (F) en las formas diferenciales de los balances de masa correspondientes, Ecs. (C) y (D), se obtiene

$$\frac{dx_1}{d(V/F)} = \mathbf{r}_1(x_1, x_2) = 6.23\left[(1 - x_1 - x_2)^2 - \frac{(\frac{1}{2}x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.312}\right] \tag{K}$$

$$\frac{dx_2}{d(V/F)} = \mathbf{r}_2(x_1, x_2) = 3.61\left[(1 - x_1 - x_2)(\tfrac{1}{2}x_1 - x_2) - \frac{x_2(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.480}\right] \tag{L}$$

Estas dos ecuaciones no pueden integrarse independientemente, pues $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ son funciones tanto de x_1 como de x_2. Por tanto, es adecuado proceder a una resolución numérica. Puesto que existen dos variables dependientes (x_1 y x_2), las ecuaciones de trabajo son diferentes a las usadas en la solución simplificada. Ilustraremos tanto el método modificado de Euler como el de Runge-Kutta.

Para el método modificado de Euler, las Ecs. (K) y (L) se escriben en forma diferencial como

$$\Delta x_1 = \bar{\mathbf{r}}_1 \Delta \frac{V}{F} \tag{M}$$

$$\Delta x_2 = \bar{\mathbf{r}}_2 \Delta \frac{V}{F} \tag{N}$$

El procedimiento se puede ilustrar calculando x_1 y x_2 para el primer incremento de $\Delta(V/F)$ empezando a la entrada del reactor. Las velocidades a la entrada están dadas por las Ecs. (E) y (F) con $x_1 = x_2 = 0$,

$\mathbf{r}_{1_0} = 6.23(1 - 0) = 6.23$ lb moles lb de C_6H_6 convertido/(h)(pie^3)

$\mathbf{r}_{2_0} = 3.61(0) = 0$

Se selecciona un incremento de $\Delta(V/F)$ = 0.005 pie^3/(mol lb de alimentación)(h). Para iniciar los cálculos las velocidades iniciales se toman como los

valores promedio en este intervalo. Entonces, al final del intervalo, y de acuerdo con las Ecs. (M) y (N) las conversiones son:

$$x_{1_1} = 0 + 0.005(6.23) = 0.03115$$
$$x_{2_1} = 0 + 0.005(0) = 0$$

Las velocidades al final del intervalo son, en base a las Ecs. (E) y (F),

$$\mathbf{r}_{1_1} = 6.23\left[(1 - 0.03115)^2 - \frac{1}{4}\frac{0.03115^2}{0.312}\right] = 6.23(0.938) = 5.84$$
$$\mathbf{r}_{2_1} = 3.61\left[(1 - 0.03115)\left(\frac{0.03115}{2} - 0\right)\right] = 0.0544$$

De acuerdo con el método de Euler modificado, los mejores valores de las velocidades en el primer incremento de A(V/F) son los promedios aritméticos de las velocidades de entrada y salida del incremento. De esta forma,

$$\bar{\mathbf{r}}_1 = \frac{(r_1)_0 + (r_1)_1}{2} = \frac{6.23 + 5.84}{2} = 6.04$$
$$\bar{\mathbf{r}}_2 = \frac{(r_2)_0 + (r_2)_1}{2} = \frac{0 + 0.0544}{2} = 0.0272$$

Con estos valores revisados y de acuerdo a las Ecs. (M) y (N), las conversiones al final del primer incremento son:

$$x_{1_1} = 0 + 0.005(6.04) = 0.0302$$
$$x_{2_1} = 0 + 0.005(0.0272) = 0.00014$$

Las ecuaciones de trabajo para el procedimiento de Runge-Kutta para dos variables independientes [x_1 y x_2 en las Ecs. (K) y (L)] son:[15]

$$\left.\begin{aligned} k_0 &= \Delta\left(\frac{V}{F}\right)\mathbf{r}_1(x_{1_n}, x_{2_n}) \\ m_0 &= \Delta\left(\frac{V}{F}\right)_0 \mathbf{r}_2(x_{1_n}, x_{2_n}) \end{aligned}\right\} \quad (4\text{-}11)$$

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= \Delta\left(\frac{V}{F}\right)\mathbf{r}_1\left(x_{1_n} + \frac{k_0}{2}, x_{2_n} + \frac{m_0}{2}\right) \\ m_1 &= \Delta\left(\frac{V}{F}\right)\mathbf{r}_2\left(x_{1_n} + \frac{k_0}{2}, x_{2_n} + \frac{m_0}{2}\right) \end{aligned}\right\} \quad (4\text{-}12)$$

[15] Ibid.

$$\left.\begin{aligned} k_2 &= \Delta \frac{V}{F_0}\, \mathbf{r}_1\left(x_{1_n} + \frac{k_1}{2},\, x_{2_n} + \frac{m_1}{2}\right) \\ m_2 &= \Delta \frac{V}{F_0}\, \mathbf{r}_2\left(x_{1_n} + \frac{k_1}{2},\, x_{2_n} + \frac{m_1}{2}\right) \end{aligned}\right\} \quad (4\text{-}13)$$

$$\left.\begin{aligned} k_3 &= \Delta\left(\frac{V}{F}\right)\mathbf{r}_1(x_{1_n} + k_2,\, x_{2_n} + m_2) \\ m_3 &= \Delta\left(\frac{V}{F}\right)\mathbf{r}_2(x_{1_n} + k_2,\, x_{2_n} + m_2) \end{aligned}\right\} \quad (4\text{-}14)$$

Un término como $\mathbf{r}_1(x_{1_n} + k_1/2,\, x_{2_n} + m_1/2)$ indica que la velocidad de reacción esta evaluada para las conversiones $x_{1_n} + k_1/2$ y $x_{2_n} + m_1/2$ a partir de la Ec. (E). Usando estas ecuaciones para los valores de k y m, x_1 y x_2 para el incremento $n + 1$, se obtienen de las conversiones a n a partir de las expresiones:

$$\left.\begin{aligned} x_{1_{n+1}} &= x_{1_n} + \tfrac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \\ x_{2_{n+1}} &= x_{2_n} + \tfrac{1}{6}(m_0 + 2m_1 + 2m_2 + m_3) \end{aligned}\right\} \quad (4\text{-}15)$$

Las velocidades a la entrada del reactor son las que ya se calcularon: $\mathbf{r}_1(x_{1_0}, x_{2_0}) = 6.23$ y $\mathbf{r}_2(x_{1_0}, x_{2_0}) = 0$. Para el incremento $\Delta(V/F) = 0.005$ pie³/(mol lb de alimentación)(h), la Ec. (4-11) nos da

$$k_0 = 0.005(6.23) = 0.0311$$

$$m_0 = 0.005(0) = 0$$

Estos valores de k_0 y m_0 son los que se usan ahora para evaluar $\mathbf{r}_1$ con $x_{1_0} + k_0/2$ y $x_{2_0} + m_0/2$. Entonces la Ec. (4-12) nos da

$$k_1 = 0.005(6.03) = 0.0302$$

$$m_1 = 0.005(0.0277) = 0.00014$$

Este procedimiento se continúa usando k_1 y m_1 para evaluar k_2 y m_2, etc., en base a las Ecs. (4-13) y (4-14). Los resultados son:

$$k_2 = 0.005(6.04) = 0.0302; \quad k_3 = 0.0302^{16}$$

$$m_2 = 0.005(0.02684) = 0.00013; \quad m_3 = 0.00013^{16}$$

Finalmente, se obtienen las conversiones al final del primer incremento usando $V/F = 0.005$ a partir de la Ec. (4-15),

[16] k_3 y m_3 son iguales a k_2 y m_2, respectivamente, debido en este caso a que las conversiones son muy lentas. Esto no siempre es cierto en todos los casos.

$$x_{1_1} = 0 + \tfrac{1}{6}[0.0311 + 2(0.0302) + 2(0.0302) + 0.0302] = 0.0302$$

$$x_{2_1} = 0 + \tfrac{1}{6}[0 + 2(0.00014) + 2(0.00013) + 0.00013] = 0.00011$$

Estas conversiones para el primer incremento son esencialmente iguales a las obtenidas con el método de Euler modificado, que es más simple. Sin embargo, a medida que aumenta el número de incrementos, el procedimiento de Runge-Kutta suele ser más preciso.

Al repetir estos cálculos para incrementos sucesivos se obtienen los resultados desde cero hasta la conversión de equilibrio que se muestran en la Tabla 4-9 y en la Fig. 4-10. Las velocidades espaciales, (V/Q_f) se calculan a partir de la Ec. (3-23) y se basan en una velocidad de flujo evaluada a 60 °F y 1 atm.

(*b*) El volumen del reactor necesario para procesar 10 000 lb/h de benceno puede calcularse a partir de los datos de V/F en la Tabla 4-9. Por ejemplo, para una conversión total de 41.7%, V/F = 0.12 y el volumen del reactor es

$$V = 0.12F = 0.12\frac{10{,}000}{78} = 15.4 \text{ pies}^3$$

Si se usara un reactor tubular de 4 plg de DI, se requeriría una longitud aproximada de 175 pies. En la Fig. 4-10 se muestra también la curva completa del volumen en función de la conversión total.

En la Tabla 4-9 se muestran la conversión total de equilibrio de 49.6 + 9.1 = 58.7% y la composición de equilibrio en forma de valores de V/F en

Tabla 4-9 Valores de conversión y de V/F para la deshidrogenación del benceno.

	Velocidad espacial	Conversión			Composición de la mezcla (molar)			
V/F	h^{-1}	x_1	x_2	x_t	C_6H_6	$C_{12}H_{10}$	$C_{18}H_{14}$	H_2
0	∞	0	0-	0	1.000	0	0	0
0.005	75 800	0.0302	0.00011	0.030	0.970	0.0150	0.00014	0.0152
0.010	37 900	0.0586	0.00051	0.059	0.941	0.0288	0.00051	0.0298
0.020	18 950	0.110	0.0018	0.112	0.888	0.0534	0.0018	0.0571
0.040	9 500	0.197	0.0062	0.203	0.797	0.092	0.0062	0.104
0.060	6 320	0.264	0.0119	0.276	0.724	0.120	0.0119	0.143
0.080	4740	0.316	0.0180	0.334	0.666	0.140	0.0180	0.176
0.100	3790	0.356	0.0242	0.380	0.620	0.154	0.0242	0.202
0.120	3 160	0.387	0.0302	0.417	0.583	0.163	0.0302	0.224
0.140	2 710	0.411	0.0359	0.447	0.533	0.170	0.0359	0.241
0.180	2110	0.446	0.0459	0.491	0.509	0.177	0.0459	0.268
0.220	1720	0.466	0.0545	0.521	0.479	0.179	0.0545	0.289
0.260	1 460	0.478	0.0614	0.540	0.460	0.177	0.0614	0.301
0.300	1260	0.487	0.0671	0.554	0.446	0.175	0.0671	0.310
0.400	950	0.494	0.0770	0.571	0.429	0.170	0.0770	0.324
∞*	0	0.4%	0.091	0.587	0.413	0.157	0.091	0.339

* Condiciones de equilibrio.

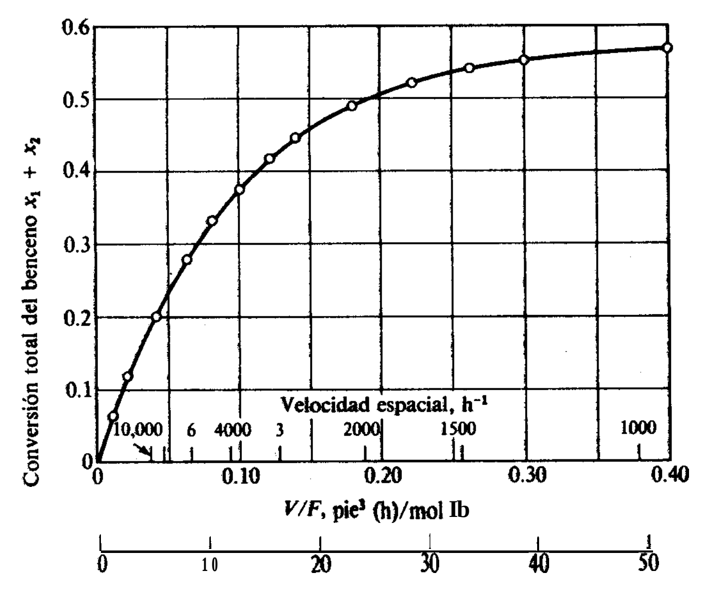


Fig. 4-10 Deshidrogenación del benceno.

el infinito. Estos resultados podrían haberse obtenido también de las Ecs. (E) y (F). De esta forma, en el equilibrio, $r_1 = r_2 = 0$, y

$$(1 - x_1 - x_2)^2 = \frac{(\frac{1}{2}x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.312}$$

$$(1 - x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 - x_2) = \frac{x_2(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.480}$$

La resolución simultanea de estas dos ecuaciones arroja valores de x_1 = *0.4%* y x_2 = 0.091.

En la Fig. 4-11 se muestran las velocidades de cada reacción en función de V/F. En ambos casos, las velocidades tienden a cero a medida que V/F aumenta. La velocidad de la reacción 2 también tiende a cero con valores bajos de V/F, debido a que el benceno que penetra al reactor no contiene difenilo.

(c) Las cuatro últimas columnas de la Tabla 4-9 dan la composición de la mezcla reaccionarme. Con una velocidad de alimentación fija, los valores cada vez mayores de V/F corresponden a un desplazamiento a través del reactor, esto es, a un aumento del volumen de la unidad. Por tanto, estas columnas indican la forma en que varia la composición con respecto a la posición en el reactor. Nótese que la fracción molar del benceno disminuye en forma continua a medida que la mezcla reaccionante se desplaza en el reactor. mientras que el contenido de difenilo llega a un máximo a un valor de la

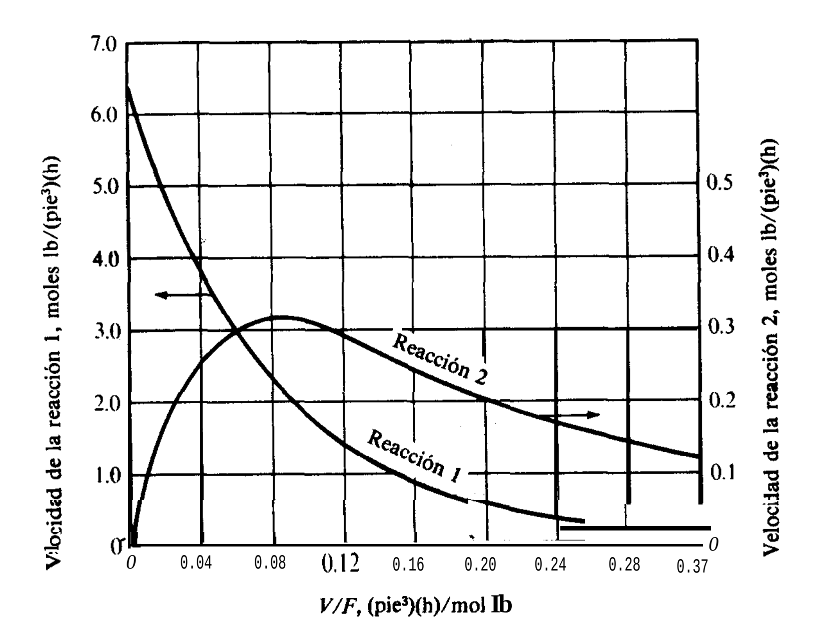


Fig. 4-11 Velocidades de reacción para la deshidrogenación del benceno.

velocidad espacial de 1720 h^{-1}, típico de la concentración de un producto intermedio en reacciones consecutivas.

El Ej. 4-7 ilustra el procedimiento de diseño para un reactor continuo homogéneo operando a temperatura y presión constantes. Cuando la presión varía y la velocidad de reacción cambia significativamente con la presión (componentes gaseosos), debe tomarse en cuenta la caída de presión en el reactor. El método para lograr esto no implica nuevos principios. En comparación con el caso del Ej. 4-7 las diferencias son como sigue:

1. Debe tomarse en cuenta el efecto de la presión sobre la velocidad de la reacción, esto es, se usarían las Ecs. (A) y (B) en lugar de (E) y (F), que están basadas en 1 atm de presión.
2. Se puede aplicar el mismo procedimiento aritmético de aproximaciones, excepto que habrá que calcular la presión en cualquier punto del reactor, para usar el valor apropiado en las Ecs. (A) y (B).

Las variaciones de presión se deben a fricciones, cambios de energía potencial y cambios de energía cinética en los procesos de flujo en el reactor. Por tanto, la caída de presión puede calcularse a partir de la ecuación de Bernoulli, con relaciones auxiliares adecuadas, tal como la ecuación de Fanning para la fricción; Puesto que la caída de presión es bastante pequeña para el flujo en tuberías vacías, que es el caso usual de los reactores homogéneos, el efecto de la presión puede despreciarse en algunos casos. No obstante, no siempre es posible hacerlo. Por ejemplo, el fraccionamiento térmico de hidrocarburos (cracking) se lleva a cabo haciendo pasar el fluido

por tuberías que pueden tener longitudes de cientos de pies, y en tales casos, la caída de presión puede ser del orden de 100 lb/plg² a una presión absoluta de 500 lb/plg²abs.

FACTORES CONTINUOS IDEALES DE TANQUE CON AGITACION

Para la operación de estado estable de un solo reactor ideal de tanque con agitación, los balances de masas de las especies que se desarrollaron en el Cap. 3 son la Ec. (3-4) para velocidades de flujo desiguales para la alimentación y el efluente, y la Ec. (3-5) cuando dichas velocidades son iguales. Estas ecuaciones ***algebraicas*** pueden usarse para calcular la concentración de salida obtenida para un cierto volumen de reactor y una velocidad de alimentación dada de Q_f. La velocidad de producción r_i es constante en todo el reactor y corresponde a las concentraciones y la temperatura en el efluente. Análogamente, las concentraciones en el reactor son iguales a las del efluente.

Puesto que la temperatura debe ser igual en todas las partes de este tipo de reactor, siempre se logra una operación isotérmica cuando prevalecen las condiciones de estado estable. Sin embargo, la temperatura del reactor puede diferir de la correspondiente a la corriente de alimentación, bien sea debidoo al calor de la reacción o al intercambio de energía con los alrededores. Por tanto, el tratamiento que se discutirá en este capítulo estará restringido. a los casos en los que la corriente de alimentación y el reactor estén a la misma temperatura. (El caso más general se considerar8 en el Cap. 5, junto con el comportamiento no isotérmico.) Bajo estas condiciones, Q_e será igual a Q_f, a menos que la densidad de la mezcla reaccionante cambie con la composición. Si se dispone de datos de densidad en función de la composición, de tal manera que se pueda calcular Q. a partir de Q_f, se puede usar la Ec. (3-4), que es más general. Para velocidades de flujo iguales, la Ec. (3-5) muestra que el factor clave para determinar el funcionamiento de un reactor es el tiempo de residencia ***promedio*** V/Q, en vez de V y Q por separado. En contraste con un reactor de flujo tapón, en un reactor de tanque con agitación existe una distribución de tiempos de residencia. Esta función de distribución se estudia en el Cap. 6.

En la Ec. 4-5 se consideran los sistemas de un solo reactor de tanque con agitación. Después se discuten los tanques con agitación en serie (Sec. 4-6), seguido de una comparación de reactores de flujo tapón y de tanque con agitación (Sec. 4-7). Finalmente, se presenta una breve descripción de la operación de estado no estable (semicontinuos) de los reactores de tanque (Sec. 4-8).

4-5 Reactores de un solo tanque con agitación

El funcionamiento de la operación de un solo reactor se ilustra con tres ejemplos consistentes en una sola operación, dos reacciones en secuencia y un sistema de polimerización de reacciones múltiples. El cálculo de las conversiones y las selectividades es más simple para un reactor de tanque con agitación que para un reactor de flujo tapón. Esto se debe a que generalmente es más fácil resolver un conjunto de ecuaciones algebraicas de la forma de la Ec. (3-5) que integrar un conjunto de ecuaciones diferenciales de la forma de la Ec. (3-17).

Ejemplo 4-8. Eldridge y Piret[17] han investigado la hidrólisis del anhídrido acético en reactores de tanque continuos con agitación para un volumen de 1800 cm^3 a temperaturas de 15 a 40 °C. En la Tabla 4-10 se muestran sus resultados experimentales para diversas velocidades volumétricas de flujo de alimentación. Las determinaciones independientes de la velocidad de la reacción que llevaron a cabo estos investigadores, a partir de datos obtenidos en otros experimentos efectuados en reactores intermitentes, dieron como resultado **las siguientes** ecuaciones de primer orden para la velocidad de ***desaparición*** de anhídrido en moles g/(cm^3)(min).

$$\mathbf{r} = \begin{cases} 0.0567C & \text{a } 10\ ^\circ\text{C} \\ 0.0806C & \text{a } 15^\circ\text{C} \\ 0.1580C & \text{a } 25\ ^\circ\text{C} \\ 0.380C & \text{a } 40\ ^\circ\text{C} \end{cases}$$

donde C es la concentración del anhídrido acético en moles gramo por centímetro cúbico.

Calcule el porcentaje de hidrólisis para cada corrida, y compárelo con los valores observados que se reportan en la tabla. En todos los casos, la temperatura de alimentación fue la misma que la de la mezcla reaccionante. Ya que las concentraciones son bajas, puede considerarse que la densidad de la solución es constante.

SOLUCIÓN: La reacción de hidrólisis,

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

podría esperarse que fuese de segundo **orden. En este caso,** puesto que se emplearon soluciones diluidas, la concentración del agua es esencialmente constan-

Tabla 4-10

Concentración del anhídrido a la entrada, moles/cm^3	Velocidad de Alimentación volumétrica, cm^3/min	% de hidrólisis del anhídrido	T, °C
2.1×10^{-4}	378	25.8	15
1.4×10^{-4}	582	33.1	25
1.37×10^{-4}	395	40.8	25
1.08×10^{-4}	555	15.3	10
0.52×10^{-4}	490	16.4	10
0.95×10^{-4}	575	55.0	40
0.925×10^{-4}	540	55.7	40
1.87×10^{-4}	500	58.3	40
2.02×10^{-4}	88.5	88.2	40

[17] J. W. Eldridge y E. L. Piret, *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 290 (1950).

te, de manera que una ecuación de primer orden es satisfactoria. La Ec. (3-5) es aplicable, pues la mezcla reaccionante es un líquido de densidad constante.

Sustituyendo la ecuación de velocidad $r = kC$ en la Ec. (3-5) y resolviendo la expresión para la concentración de salida C_1,

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + k(V/Q)} = \frac{C_0}{1 + k\bar{\theta}}$$

La fracción de anhídrido hidrolizado, y, es igual a $(C_0 - C_1)/C_0$, de manera que

$$y = 1 - \frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + k\bar{\theta}} \qquad \text{(A)}$$

La Ec. (A) puede utilizarse para determinar el porcentaje hidrolizado (o conversión) desde $\bar{\theta}$, hasta la constante de velocidad de reacción. Esto es, para la primera serie de datos de la Tabla, a 15 °C,

$$k = 0.0806\ \text{min}^{-1} \qquad \bar{\theta} = \frac{1800}{378}\ \text{min}$$

$$k\bar{\theta} = 0.0806 \frac{1800}{378} = 0.384 \text{ (adimensional)}$$

Sustituyendo en la Ec. (A) da

$$y = 1 - \frac{1}{1 + 0.384} = 0.277 \text{ o } 27.7\%$$

Esto concuerda razonablemente bien con el valor experimental de 25.8%.

La Tabla 4-11 muestra los resultados de cálculos similares para otra serie de datos. Los valores calculados se basan en el concepto de mezclado continuo y completo y, por tanto, en la suposición de que la composición y la temperatura son constantes en toda la masa. La concordancia entre los resultados calculados y los experimentales es una medida de la validez de la suposición de mezclado completo. Pueden emplearse pruebas con agitación sucesivamente más lenta para estudiar el nivel de agitación requerido para una mezcla completa. MacDonald y Piret[18] han hecho esta clase de estudios para un sistema reaccionante de primer orden.

Ejemplo 4-9. A presiones elevadas, el acrilonitriio y el isobutileno reaccionan homogéneamente para formar aminas, con las que se obtienen polímeros de propiedades muy especiales. La primera reacción produce una monoamina, que subsecuentemente reacciona con acrilonitrilo adicional para formar una diamina. Las dos reacciones son:

[18] R. W. MacDonald y E. L. Piret, *Chem. Eng. Progr.*, *47*, *363* (1951).

Tabla 4-11

Velocidad volumétrica de alimentación, cm^3/min	% de hidrólisis	
	Experimental	calculada de la Ec. (A)
378	25.8	27.1
582	33.1	32.8
395	40.8	41.8
555	15.3	15.5
490	16.4	17.2
515	55.0	54.4
540	55.7	55.9
500	58.3	57.8
88.5	88.2	88.5

$$1.\quad \overset{B}{H_2C{=}C(CH_3)_2} + \overset{A}{H_2C{=}CHCN} \xrightarrow{k_1} \overset{M}{H_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_2CN}$$

$$2.\quad \overset{M}{H_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_2CN} + \overset{A}{H_2C{=}CHCN}$$

$$\xrightarrow{k_2} \overset{D}{H_2C{=}C}\begin{cases} CH_2CH_2CH_2CN \\ CH_2CH_2CH_2CN \end{cases}$$

El producto deseado es la diamina. También se forman compuestos de alto peso molecular (como subproductos indeseables), probablemente por polimerización de la diamina. Se despreciarán estas reacciones de degradación.

Determine la conversión de acrilonitrilo (A) a monoamina (M) y a diamina (D) en función de la conversión total de acrilonitrilo (A). Además, calcule la conversión de isobutileno (B) y la selectividad total de la diamina a monoamina, ambas en términos de la conversión total de acrilonitrilo.

Se planea usar solo el reactor de tanque con agitación que opera isotérmicamente, con una composición de alimentación de 3 moles de isobutileno por mol de acrilonitrilo. Supóngase que el cociente de las constantes de velocidad de las dos reacciones es $k_1/k_2 = 2$. Suponga además que ambas reacciones son de segundo orden a irreversibles.

SOLUCIÓN: Puesto que sólo se dan *cocientes* de constantes de velocidad, no es posible calcular los volúmenes de reactor para velocidades de alimentación y conversiones específicas. Sin embargo, tal como lo ilustran los reactores por lotes del Ej. 2-9, sí es posible determinar las selectividades.

Las ecuaciones de velocidad de segundo orden en términos de la *desaparición* de las especies indicadas son

$$\mathbf{r}_A = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_M = \text{velocidad de } \textit{desaparición} \text{ del acrilonitrilo} \qquad \text{(A)}$$

$$\mathbf{r}_B = k_1 C_A C_B \tag{B}$$

$$\mathbf{r}_M = -k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_M \tag{C}$$

$$\mathbf{r}_D = -k_2 C_A C_M \tag{D}$$

El subíndice e se elimina por simplicidad, pero todas las concentraciones corresponden a la corriente efluente.

Se pueden escribir ecuaciones de balance de masa del tipo de la **Ec.** (3-5) para cada una de las dos reacciones. Usando como variables el grado de verificación de la reacción ξ (véase la **Sec. 2-1),** estas dos ecuaciones pueden expresarse en términos de las dos variables. Sin embargo, resulta más simple resolver este problema escribiendo los balances de masa para las especies *B, M* y *D,* para después usar los dos cocientes de estas tres ecuaciones. Usando las ecuaciones de velocidad de (B) a (D), se aplica la **Ec.** (3-5) a las especies *B, M* y *D* y se obtiene

$$\frac{C_{B_f} - C_B}{\bar{\theta}} = r_B = k_1 C_A C_B \tag{E}$$

$$\frac{0 - C_M}{\bar{\theta}} = r_M = -k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_M \tag{F}$$

$$\frac{0 - C_D}{\bar{\theta}} = r_D = -k_2 C_A C_M \tag{G}$$

El cociente de las Ecs. (F) a (E) elimina $\bar{\theta}$, y proporciona una relación entre C_M Y C_B:

$$C_M = \frac{k_1(C_{B_f} - C_B)}{(k_1 - k_2)C_B + k_2 C_{B_f}} C_B \tag{H}$$

Dividiendo esta ecuación. entre C_{Bf} se obtiene

$$\frac{C_M}{C_{B_f}} = \frac{k_1(C_B/C_{B_f})(1 - C_B/C_{B_f})}{(k_1 - k_2)(C_B/C_{B_f}) + k_2} \tag{I}$$

La conversión de isobutileno es

$$x_B = 1 - C_B/C_{B_f}$$

Por tanto, en términos de x_B, la **Ec. (I)** se transforma en

$$\frac{C_M}{C_{B_f}} = \frac{\alpha(1 - x_B)x_B}{x_B + \alpha(1 - x_B)}$$

donde $\alpha = k_1/k_2$. Deseamos conocer la conversión x_M de acrilonitrilo a monoamina. Esto es

$$x_M = \frac{C_M}{C_{A_f}} = \frac{C_M}{C_{B_f}}\frac{C_{B_f}}{C_{A_f}}$$

De tal manera que al multiplicar (I) por (C_{Bf}/C_{Af}) se obtiene x_M:

$$x_M = \frac{C_M}{C_{A_f}} = \frac{\alpha(1-x_B)x_B}{x_B+\alpha(1-x_B)}\left(\frac{C_{B_f}}{C_{A_f}}\right) \tag{K}$$

Con un procedimiento similar, el cociente de las Ecs. (G) a (E) produce una relación entre C_D y C_B en términos de C_M. Usando la expresión [Ec. (H)], que ya se obtuvo para C_M en términos de C_B, podemos evaluar C_D/C_{Bf}. Esto conduce al siguiente resultado para x_D:

$$x_D = \frac{C_D}{C_{A_f}} = \frac{x_B^2}{x_B+\alpha(1-x_B)}\left(\frac{C_{B_f}}{C_{A_f}}\right) \tag{L}$$

La conversión total de acrilonitrilo se determina escribiendo un balance total de masa para el nitrógeno, que está presente en los compuestos A, M y D. Este balance es:

$$C_{A_f} = C_A + C_M + 2C_D \tag{M}$$

Puesto que $x_A = 1 - C_A/C_{Af}$, dividiendo la Ec. (M) entre C_{Af} produce

$$x_A = x_M + 2x_D \tag{N}$$

Sustituyendo x_M y x_D por las Ecs. (K) y (L) se obtiene x_A en términos de x_B:

$$x_A = \left(\frac{C_{B_f}}{C_{A_f}}\right)x_B\left(1+\frac{x_B}{x_B+\alpha(1-x_B)}\right) \tag{P}$$

Las Ecs. (K), (L) y(P) proporcionan las diversas conversiones de acrilonitrilo en términos de la conversión de isobutileno, x_B. Por tanto, podemos seleccionar varios valores de x_B y calcular x_M, x_D y x_A . Estas conversiones individuales pueden graficarse en función de la conversión total de acrilonitrilo, para obtener la solución adecuada. En la Fig. 4-12 se muestran los resultados para $\alpha = 2$ y $C_{Bf}/C_{Af} = 3$.

La selectividad total de diamina a monoamina es x_D/x_M. Este cociente se muestra en la gráfica de la Fig. 4-12.

La poca conversión de isobutileno y la baja selectividad de diamina a monoamina sugiere que, para una producción eficiente, la corriente de salida tendrá que separarse, recirculando el isobutileno, el acrilonitrilo y la monoamina a la alimentación del reactor.

Ejemplo 4-10. Se usa un reactor continuo de tanque agitado para la polimerización homogénea del monómero M. La velocidad volumétrica de flujo es Q, el volumen del reactor es V y la densidad de la solución reaccionante es invariable

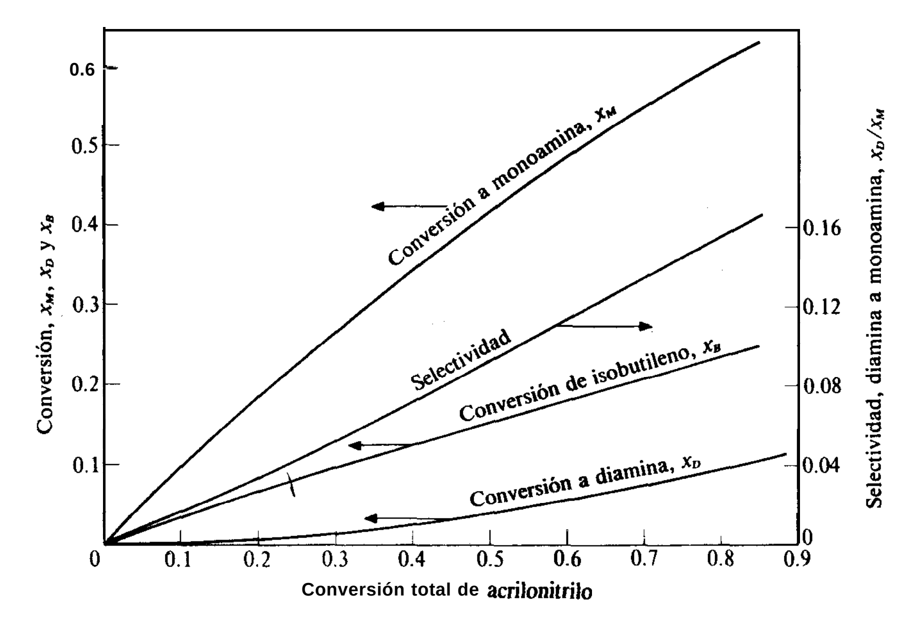


Fig. 4-12 Conversión y selectividad en un reactor de tanque con agitación.

con respecto a la composición. La concentración del monómero en la alimentación es M_0. El producto polimerizado se forma mediante una etapa de iniciación y una serie de reacciones consecutivas de propagación. El mecanismo de reacción y las ecuaciones de velocidad pueden describirse como sigue, siendo P_1 el monómero activado y $P_2 \ldots, P_n$ las moléculas de polímero que contienen n unidades monómeras:

Iniciación

$$M \rightarrow P_1 \qquad r = k_i M \qquad \text{moles/(tiempo)(vol)}$$

Propagación

$$P_1 + M \rightarrow P_2$$
$$P_2 + M \rightarrow P_3$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad r = k_p P_n M \qquad \text{moles/(tiempo)(vol)}$$
$$P_n + M \rightarrow P_{n+1}$$

Todas las etapas de propagación tienen la misma constante de velocidad de segundo orden k_p.

Suponiendo que se conocen los valores de k_i, k_p, M_0, Q y V, obtenga expresiones para (*a*) la conversión del monómero, (*b*) la concentración P_n de polímero en la corriente de producto, y (*c*) la fracción de peso w_n del polímero formado (ésta es una forma de la distribución de pesos moleculares del producto).

SOLUCIÓN: *(a)* La Ec. (3-5) es válida y puede aplicarse a cada polímero del producto y al monómero. Resolviendo la Ec. (3-5) para la velocidad (**r** = velocidad de desaparición del reactante, una ***cantidadpositiva)*** y aplicándola al monómero se obtiene

$$\mathbf{r}_m = \frac{M_0 - M}{V/Q} = \frac{M_0 - M}{\bar{\theta}} \tag{A}$$

El monómero se consume en la etapa de iniciación y en todas las reacciones de propagación, por lo que su velocidad de desaparición es

$$\mathbf{r}_m = k_i M + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n \tag{B}$$

Combinando las Ecs. (A) y (B) se obtiene

$$\frac{M_0 - M}{\bar{\theta}} = k_i M + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n \tag{C}$$

Escribiendo la Ec. (A) para P_1, notando que 'no hay P_1 en la alimentación e insertando las expresiones de velocidad apropiadas se obtiene

$$\mathbf{r}_1 = -k_i M + k_p P_1 M = \frac{0 - P_1}{\bar{\theta}} = -\frac{P_1}{\bar{\theta}}$$

Esto puede escribirse como

$$k_i M = \frac{P_1}{\bar{\theta}} + k_p P_1 M \tag{D}$$

o

$$P_1 = \frac{k_i M}{(1/\bar{\theta}) + k_p M} \tag{E}$$

Análogamente, los balances de masa para P_2 y P_n son

$$k_p M P_1 = \frac{P_2}{\bar{\theta}} + k_p P_2 M \tag{F}$$

$$k_p M P_{n-1} = \frac{P_n}{\bar{\theta}} + k_p P_n M \tag{G}$$

Despejando P_2 de la Ec. (F) y P_n de la Ec. (G) se obtiene

$$P_2 = \frac{k_p M P_1}{(1/\bar{\theta}) + k_p M} \tag{H}$$

$$P_n = \frac{k_p M P_{n-1}}{(1/\bar{\theta}) + k_p M} \tag{I}$$

Insertando la Ec. (E) en la Ec. (H) para eliminar P_1 y procediendo en forma similar para $P_2, P_3, \ldots . P_{n-1}$, es posible eliminar todas las concentraciones intermedias:

$$P_n = \frac{k_i M^n k_p^{n-1}}{(1/\bar{\theta} + k_p M)^n} = \frac{k_i}{k_p} \frac{1}{\{1 + 1/\bar{\theta} k_p M\}^n} \quad \text{(J)}$$

Totalizando todos los balances de masa para las especies individuales escritas en forma de las Ecs. (D), (F) y (G), se obtiene una relación simple entre la concentración del monómero sin reaccionar y las concentraciones de todos los polímeros formados.

$$k_i M = \frac{P_1}{\bar{\theta}} + \frac{P_2}{\bar{\theta}} + \cdots = \frac{1}{\bar{\theta}} \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad \text{(K)}$$

Combinando este resultado con la Ec. (C) se logra una relación entre M y M_0,

$$\frac{M_0 - M}{\bar{\theta}} = k_1 M + k_i k_p M^2 \bar{\theta} \quad \text{(L)}$$

Puesto que la conversión del monómero es

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad \text{(M)}$$

La Ec. (L) puede escribirse como

$$x = k_i \bar{\theta}(1 - x)\{1 + k_p \bar{\theta} M_0 (1 - x)\} \quad \text{(N)}$$

Esta es la respuesta de la primera parte del problema. Nótese que la conversión depende de la concentración inicial del monómero, así como de las constantes de velocidad y de $\bar{\theta}$.

(b) Conociendo x, se puede determinar M a partir de la Ec. (M) para después calcular P_n con la Ec. (J) para cualquier valor de n.

(c) La fracción de peso de P_n en el polímero formado es el peso del polímero P_n dividido entre el peso total de polímeros producidos. Esto último es igual al peso de monómero que ha reaccionado. Si W_0 es el peso molecular del monómero, la fracción de peso de P_n *es*

$$w_n = \frac{P_n n W_0}{(M_0 - M) W_0} = \frac{n P_n}{M_0 - M} \quad \text{(P)}$$

Sustituyendo P_n por su expresión en la Ec. (J), la Ec. (P) se transforma en

$$w_n = \frac{k_i n}{k_p (M_0 - M)} \frac{1}{\{1 + 1/\bar{\theta} k_p M\}^n} \quad \text{(Q)}$$

Las Ecs. (N) y (Q) se han usado para calcular la conversión y la distribución de pesos moleculares del siguiente caso ilustrativo:

$$k_1 = 10^{-2}\ s^{-1}$$
$$k_p = 10^2\ cm^3/(mol\ g)(s)$$
$$M_0 = 1.0\ moles\ g/(L)$$

Los cálculos se efectuaron para tiempo de residencia promedio ($\bar{\theta} = V/Q$) de 3 a 1000 s. La Fig. 4-13 muestra la conversión y w_n para varios productos. En este intervalo de $\bar{\theta}$ la conversión aumenta de 3.7 a 97.3%. La fracción de peso de P_1 disminuye en forma continua con respecto al tiempo de residencia. Esto es de esperarse, pues w se refiere a la fracción de peso del producto (no al efluente total del reactor), y a valores bajos de $\bar{\theta}$, el producto será casi todo P_1. En el otro extremo, w_{10} es bajo, pero aumenta continuamente, pues los productos más altos (m > 10) no se forman en cantidades significativas. Se muestran también las curvas para dos productos de peso molecular intermedio, P_2 y P_3. Estas curvas presentan máximos a valores intermedios de $\bar{\theta}$.

Las curvas de la Fig. 4-13 ayudan a seleccionar un tamaño de reactor apropiado para obtener una determinada distribución de productos. Por ejemplo, si el objetivo es producir la mayor cantidad posible del trímero, P_3, el volumen del reactor deberá ser tal que $\bar{\theta}$ sea aproximadamente 13 s. Este problema no incluye la destrucción del polímero activo P_n por medio de reacciones de terminación. Este caso es el más frecuente y conduce a una distribución más simétrica de los pesos moleculares. Denbigh[19] ha estudiado éste y otros problemas de polimerización.

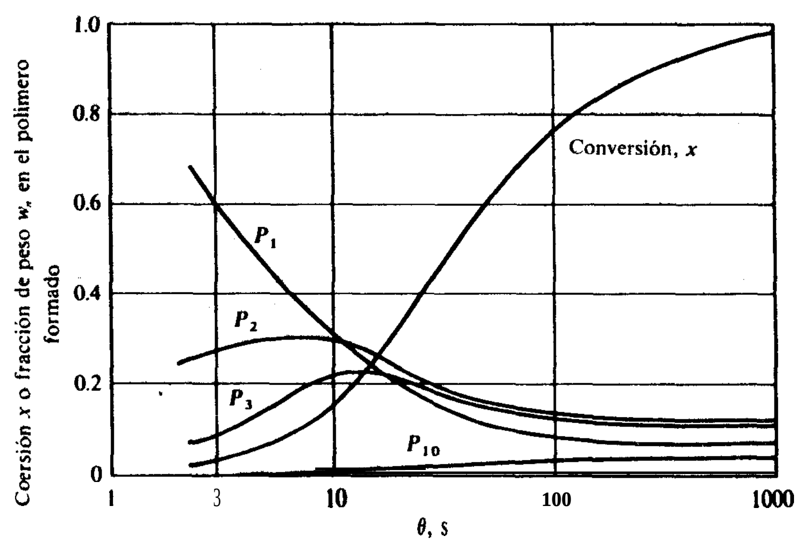


Fig. 4-13 Distribución de los productos de polimerización en un reactor de tanque con agitación.

[19] K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 648 (1947).

Este problema pudo resolverse utilizando símbolos debido a que se trataba de ecuaciones algebraicas, esto es, de un reactor ideal de tanque con agitación. El mis-. mo problema en un reactor de flujo tubular requeriría la resolución de una serie de ecuaciones integrales, lo cual sólo puede hacerse con métodos numéricos.

4-6 Series de reactores de tanque con agitación

En algunos casos puede ser deseable usar una serie de reactores de tanque con agitación, donde la corriente de salida constituye la alimentación del segundo y así sucesivamente. Para una densidad constante, la concentración o conversión de salida puede resolverse por medio de la aplicación consecutiva de la Ec. (3-5) a cada reactor. MacDonald y Piret[20] han obtenido soluciones'para diversas expresiones de velocidad y para sistemas de reacciones reversibles, simultáneas y consecutivas. También se han desarrollado procedimientos gráficos. En el Ej. 4-11 se ilustran los tipos de cálculos que se utilizan para el caso simple de una reacción, de primer orden.

Ejemplo 4-11. Se planea hidrolizar anhídrido acético en tres reactores de tanque con agitación operando en serie. Supóngase que cada uno tiene un volumen de 1800 cm^3, que la temperatura es constante e igual a 25 °C y que la alimentación al primer reactor es constante e igual a 582 cm^3/min. Calcule el porcentaje de hidrólisis que se logra en cada reactor.

SOLUCIÓN: De los resultados del Ej. 4-8, la fracción hidrolizada en la corriente de salida del primer reactor es de 0.328. Si la concentración del anhídrido que sale del primer reactor se designa por C_1 y la del segundo reactor por C_2, la Ec. (3-5) aplicada al segundo reactor se transforma en

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + k\theta_2}$$

o

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1} = (\text{fracción hidrolizada en el reactor 2}) = 1 - \frac{1}{1 + k\theta_2}$$

Puesto que $\bar{\theta}_2 = \bar{\theta}_1$, la fracción hidrolizada en el segundo reactor, será la misma que en el primero. Por tanto, se pueden escribir las siguientes tres reacciones para cada uno de los reactores:

$$\frac{C_0 - C_1}{C_0} = 0.328 \qquad \text{o } C_1 = (1 - 0.328)C_0 = 0.672C_0$$

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1} = 0.328 \qquad \text{o } C_2 = 0.672C_1 = (0.672)^2C_0$$

[20] R. W. MacDonald y E. L. Piret, *Chem. Eng. Progr.*, 47. 363 (1951).

$$\frac{C_2 - C_3}{C_2} = 0.328 \qquad \text{o} \qquad C_3 = 0.672C_2 = (0.672)^3 C_0$$

La ecuación para C_3 puede generalizarse en la siguiente forma

$$C_n = (0.672)^n C_0 = \left(\frac{1}{1 + k\bar{\theta}_i}\right)^n C_0$$

o

$$1 - \frac{C_n}{C_0} = 1 - \frac{1}{(1 + k\bar{\theta}_i)^n} = \text{fracción hidrolizada en } n \text{ reactores} \qquad \text{(A)}$$

donde n es el número de reactores en serie, y $\bar{\theta}_i$ es el tiempo de residencia en cada etapa. Para n = 3, la fracción hidrolizada es $1 - 0.672^3$ = 0.697 o 69.7%.

Si se elimina la restricción de tiempos de residencia iguales en todos los reactores, la Ec. (A) del Ej. 4-11 se transforma en

$$x_n = 1 - \frac{1}{(1 + k\bar{\theta}_1)\cdots(1 + k\bar{\theta}_i)\cdots(1 + k\bar{\theta}_n)} \qquad \text{(4-16)}$$

donde x_n es la conversión en el efluente del reactor n y $\bar{\theta}_i = V_i/Q$ es el tiempo medio de residencia en el reactor iésima.

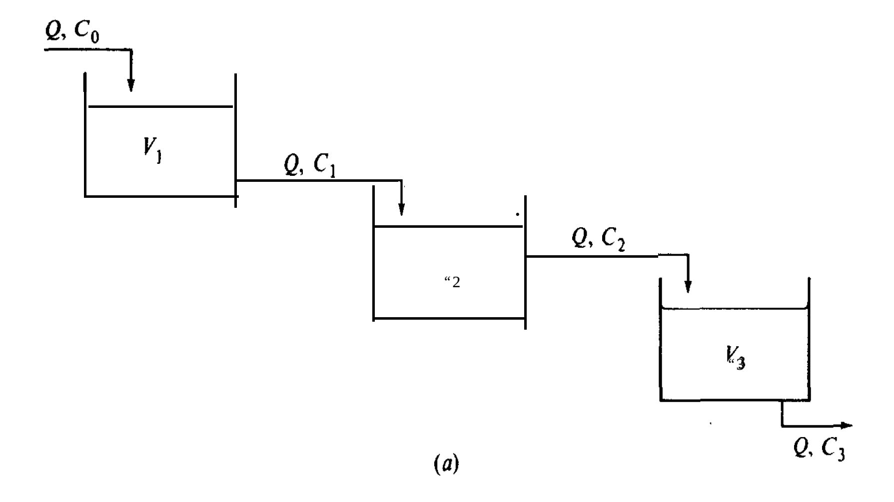
Se pueden usar métodos gráficos para obtener la conversión de una serie de reactores que permite calcular la conversión en cada reactor. Además, no se presentan complicaciones adicionales cuando la ecuación de velocidad no es de primer orden. Como ilustración del procedimiento considérese una serie de tres reactores de tanque con agitación cada uno con un volumen diferente, operando tal como lo muestra la Fig. 4-14*a*. La densidad es constante, por lo que en estado estable, el flujo volumétrico es el mismo para los tres reactores. Se conocen la velocidad de flujo y la concentración de reactantes (Q y C_0) de la alimentación, así como los volúmenes de los reactores. Se procede entonces a construir una gráfica de r en función de la composición de los reactantes. La línea curva de la Fig. 4-14*b* muestra la forma en la que la velocidad varía con respecto a C de acuerdo con la ecuación de velocidad, que puede ser de cualquier orden.

La Ec. (3-5) aplicada a la primera etapa para el anhídrido acético es

$$\frac{V_1}{Q} = \bar{\theta}_1 = \frac{C_0 - C_1}{\mathbf{r}_1}$$

donde $\mathbf{r}_1$ es la velocidad de ***desaparición*** del anhídrido. Esta expresión puede reordenarse en forma de una relación lineal entre $\mathbf{r}$ y C:

$$\mathbf{r}_1 = \left(\frac{Q}{V_1}\right)C_0 - \left(\frac{Q}{V_1}\right)C_1$$



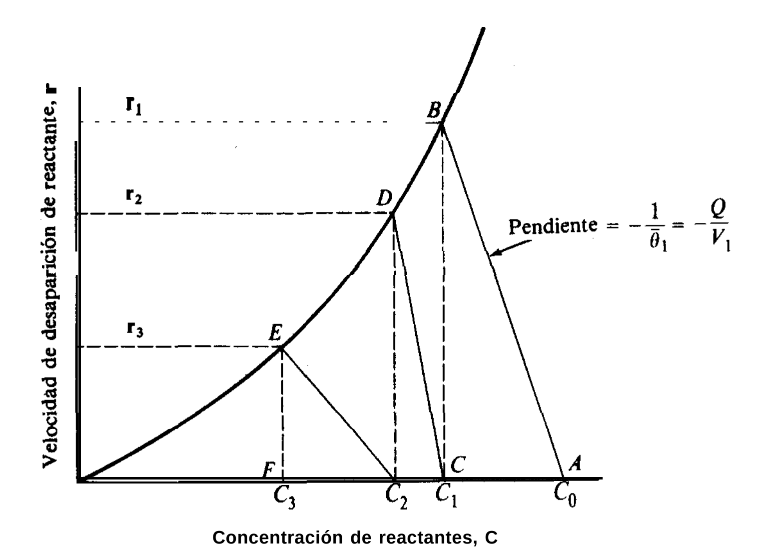


Fig. 4-14. (*a*) Operación estable de una serie de tres reactores de tanque con agitación. (*b*) Solución gráfica para una serie de tres reactores de tanque con agitación.

Para un reactor de tanque con agitación con un buen mezclado, $\mathbf{r}_1$ y C_1 representan un punto en la curva de velocidad. La localización de este punto y, por consiguiente, la concentración de C_1 que sale del primer reactor, se determina con el siguiente procedimiento. Primero se localiza C_0 en un punto apropiado de las abscisas (punto *A* de la Fig. 4-14*b*). Después se traza una línea recta con una pendiente de $-Q/V_1$ a través de C_0. La ecuación anterior muestra que la intersección de la línea recta con la curva de velocidad da el valor de C_1. La segunda etapa se traza localizando C_1 en la abscisa (punto *C*), para después dibujar una línea recta desde C con una pendiente

de $-Q/V_2$. La intersección de esta línea con la curva de la reacción (punto D), establece la concentración C_2 del efluente del segundo reactor. En la Fig. 4-146. se muestra una construcción similar para el tercer reactor, que conduce a la concentración C_3 deseada (punto F) que sale del reactor.

4.7 Comparación de reactores de tanque con agitación y de flujo tubular

El reactor continuo de tanque con agitación tiene ciertas ventajas debido a la uniformidad de temperatura, presión y composición que se logra como resultado del mezclado. Tal como se ha mencionado, conviene recordar que es posible operar estos reactores en condiciones isotérmicas, aun cuando el calor de reacción sea alto -cosa imposible en los reactores largos de tipo tubular-. Cuando se desea operar con intervalos estrechos de temperatura, por ejemplo, para reducir al mínimo las reacciones secundarias o evitar velocidades desfavorables, la posibilidad de operar isotéimicamente a una temperatura óptima representa una ventaja importante. Los reactores de tanque con agitación, gracias a sus considerables volúmenes (y, por tanto, altos valores de V/F) proporcionan un tiempo de residencia largo. Esto, combinado con la naturaleza isotérmica del reactor, permite operar a una temperatura óptima con un tiempo de reacción largo. Para ciertos tipos de ecuaciones de velocidad, la selectividad en sistemas de reacciones mûltiples puede ser mayor en los reactores de tanque que en los de flujo tubular con tiempos de residencia iguales. Para otras formas de ecuaciones de velocidad sucede lo contrario. Los ejemplos que se dan más adelante en esta sección ilustran este punto.

Para reacciones a alta presión, por lo general es necesario, debido a las consideraciones de costo, usar reactores tubulares de diámetro pequeño en vez de los de tanque. Para operaciones a presiones elevadas los reactores de tanque requieren de espesores de pared considerables, así como de sistemas complejos de sellado en la flecha del agitador, lo cual aumenta tanto el costo inicial como los gastos de mantenimiento, El funcionamiento de tanque con agitación puede lograrse con un reactor de flujo tubular que cuente con un dispositivo de recirculación, tal como se ilustra en la Fig. 1-7*a*. Para operaciones a alta presión, el diámetro puede reducirse al mínimo construyendo el reactor en forma de un tubo de circuito cerrado con conexiones de entrada y salida y una bomba de recirculación en el circuito.[21]

La velocidad de transferencia de calor por unidad de masa de mezcla reaccionante es, en general, menor en los tipos convencionales de tanque que en los reactores tubulares de diámetro pequeño, debido principalmente a una menor relación del área superficial (disponible para la transferencia de calor), al volumen en los reactores de tanque y a los valores más bajos de los coeficientes de transferencia de calor. En ocasiones, cuando el calor de la reacción es alto, puede ser deseable, debido a esta razón, usar un reactor tubular. Por ejemplo, en el cracking térmico de los hidrocarburos, es necesario aplicar cantidades significativas de energía térmica a un nivel elevado de temperatura. Esto sería difícil de lograr en un reactor de gran diámetro a causa de la superficie externa de transferencia de calor limitada (por unidad de masa

[21] Las ventajas prácticas de los reactores de circuito cerrado se discuten en *Process Engineering*, Pág. 62, Diciembre de 1973 e *Hydrocarbon Processing*, *55*, *99* (junio de 1976).

de la mezcla reaccionante) y a los bajos coeficientes de transferencia de calor del petróleo en el tanque a la pared del mismo. En los reactores tubulares (estufas de tubos) usados en la industria, el coeficiente de transferencia de calor puede aumentarse forzando el petróleo a velocidad alta a través de los tubos. También es evidente que se presentarían serias dificultades al intentar mantener una eficiente agitación en las condiciones de la reacción (800 a 1200 °F, 300 a 800 lb/plg^{2}abs). El reactor del circuito tubular operado con velocidades de circulación elevadas, puede proporcionar un mezclado eficiente con un tubo de diámetro pequeño y altas velocidades de transferencia de calor. Introduciendo pequeñas partículas sólidas que puedan moverse libremente, se obtiene un tipo de reactor con un mezclado bastante bueno. Estos reactores de lecho fluidificado también proporcionan altos coeficientes de transferencia de calor entre el fluido y la pared.

En general, los reactores de tanque con agitación se usan primordialmente para sistemas reaccionantes en fase líquida a presiones bajas o medias. Pueden usarse cuando el calor de reacción es alto, pero sólo si el nivel de temperatura obtenido en la operación isotérmica es satisfactorio desde otros puntos de vista. En general, si las reacciones involucradas son endotérmicas y se requiere una alta temperatura, los reactores tubulares son los más indicados. Por otra parte, los reactores en forma de tanque pueden emplearse para reacciones altamente exotérmicas. Por ejemplo, la producción de la hexametilentramina mediante la reacción del amoníaco y el formaldehído (en solución acuosa) es bastante exotérmica, pero la velocidad de la reacción es rápida y es posible obtener un 100% de conversión con un intervalo de temperatura de cuando menos 80 a 100 °C. Por tanto, ajustando la velocidad de la alimentación y el volumen del reactor, es posible añadir la alimentación a 20 °C y eliminar suficiente calor para mantener la mezcla reaccionante debajo de los 100 "C.

Denbigh y cols.[22] en una serie de artículos publicados, han discutido las ventajas y desventajas de los reactores continuos de tanque con agitación, especialmente comparándolos con los reactores de tanque operados por lotes. En otra publicación, Stead, Page y Denbigh[23] describen técnicas experimentales para la evaluación de ecuaciones de velocidad con datos de tanques con agitación. Rase[24] discute los aspectos prácticos y técnicos de los reactores de flujo tapón y de tanque con agitación.

En los equipos con tanque de agitación, la reacción se verifica a una velocidad determinada por la composición de la corriente de salida del reactor. Puesto que la velocidad casi siempre disminuye con el grado de conversión, el reactor de tanque opera a su punto más bajo en el intervalo entre la alta velocidad que corresponde a la composición de la alimentación al reactor y la baja velocidad de la composición de salida. En el tipo tubular se utiliza al máximo la ventaja de las altas velocidades que corresponden a las bajas conversiones de la primera parte del reactor. Esto significa que el reactor de tanque debe tener un volumen mayor para una velocidad determinada de flujo de alimentación (es decir, un valor de V/F más elevado). Claro está que este razonamiento no toma en cuenta los efectos de las reacciones secundarias o

[22] K. G. Denbigh, *Trans. Faraday, Soc.*, 40,352 (1944), 43,648 (1947), K. G. Denbigh, M. Hicks y F. M. Page, *Trans. Faraday Soc.*, *44*, *479 (1940)*.
[23] B. Stead, F. M. Page y K. G. Denbigh, *Disc. Faraday Soc.*, *2*, *263 (1947)*.
[24] H. F. Rase, "Chemical Reactor Design for Process Plants", Cap. 6, John Wiley & Sons, New York, 1977.

las variaciones de temperatura; estos factores pueden contrarrestar esta desventaja del reactor de tanque, tal como se ilustra en el Ej. 5-3. Además, el volumen total requerido en un reactor continuo de tanque puede reducirse empleando varias unidades pequeñas en serie. La relación entre los volúmenes requeridos para los reactores de tanque con agitación y los de flujo tubular puede ilustrarse considerando una reacción de primer orden a volumen constante. La Ec. (3-5) es aplicable al reactor de tanque con agitación para obtener

$$\frac{V_s}{Q} = \frac{C_0 - C}{r} = \frac{C_0 - C}{kC}$$

Donde C se refiere a la concentración del reactante y r es su velocidad de *desaparición*. En términos de la conversión de reactantes.

$$x = \frac{C_0 \quad C}{C_0} = \frac{k(V_s/Q)}{1 + k(V_s/Q)} \tag{4-17}$$

Para el caso de flujo tubular se puede usar la Ec. (3-18):

$$\frac{V_p}{Q} = C_0 \int \frac{dx}{r} = C_0 \int_0^x \frac{dx}{kC_0(1 - x)} = \frac{-1}{k} \ln (1 - x)$$

0

$$x = 1 - e^{-k(V_p/Q)} \tag{4-18}$$

En la Fig. 4-15 se muestran las gráficas de las Ecs. (4-17) y (4-18) en forma de curvas de la conversión en función de $k(V/Q)$. Para velocidades de flujo iguales, $k(V/Q)$ es proporcional al volumen. Es evidente que para cualquier conversión, el

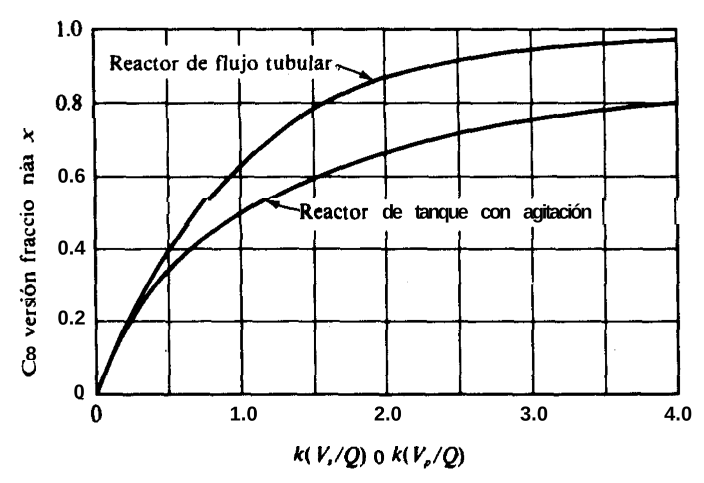


Fig. 4-15. Conversión en reactores de tanque con agitación y de flujo tubular (flujo tapón)

volumen requerido es mayor para el reactor de fanque, y que la diferencia aumenta con el tiempo de residencia. Se puede obtener una medida directa de la relación entre el volumen V_s del reactor de tanque con agitación y el volumen V_p del de flujo tubular (flujo tapón) a un mismo nivel de conversión, estableciendo una igualdad entre las Ecs. (4-17) y (4-18):

$$\frac{k(V_s/Q)}{1 + k(V_s/Q)} = 1 - e^{-k(V_p/Q)}$$

Si α es la relación de volúmenes, $\alpha = V_s/V_p$, por lo que la ecuación anterior puede escribirse en términos de V_p y α.

$$\frac{\alpha k(V_p/Q)}{1 + \alpha k(V_p/Q)} = 1 - e^{-k(V_p/Q)} \qquad (4\text{-}19)$$

Si ahora se sustituye $k(V_p Q)$ de la Ec. (4-19) por la función de x en la Ec. (4-18) y se calcula α, se obtiene la relación de volúmenes en función de la conversión,

$$\alpha = \frac{x}{(x - 1)\ln(1 - x)} \qquad (4\text{-}20)$$

En la Fig. 4-16, que corresponde a la gráfica de esta ecuación, se ve que a concentraciones bajas poco es lo que se gana al emplear un reactor de flujo tubular, pero a conversiones de 70% o mas, la unidad de tanque con agitación requiere un volumen de más del doble.[25]

La selectividad también puede ser diferente para los reactores de tanque con agitación y de flujo tubular. Se ha demostrado[26] que, dependiendo de la cinética y de la naturaleza de las reacciones múltiples, la selectividad obtenida en un reactor de tanque con agitación puede ser inferior, igual o superior a la de un reactor de flujo tubular. En la Tabla 4-12 se dan ejemplos de sistemas reaccionantes para cada uno de estos casos. Se supone que el orden de la ecuación de velocidad concuerda con la estequiometría de cada reacción. Puesto que el reactor de tanque con agitación corresponde a un mezclado completo y el de flujo tubular a un mezclado axial, la tabla muestra el efecto del mezclado sobre la selectividad. El siguiente ejemplo ilustra el método para establecer las conclusiones que se dan en la Tabla 4-12.

Ejemplo 4-12. Desarrolle las ecuaciones de la selectividad del producto B con respecto a D para el sistema reaccionante 1 de la Tabla 4-12, en reactores de tanque con agitación y de flujo tubular. Suponga condiciones isotérmicas y densidad constante. En la alimentación, $A = A_0$ y $B = D = 0$.

SOLUCIÓN: La secuencia de reacción es

[25] Para analizar el volumen del reactor y la conversión para otras formas de ecuaciones de velocidad y otros tipos de reactores, consúltese Wirges y Shah, *Hydrocarbon Processing, 55* (abril de 1976).

[26] T. E. Corrigan, G. A. Lessells y M. J. Dean, *Ind. Eng. Chem., 60, 62* (1968).

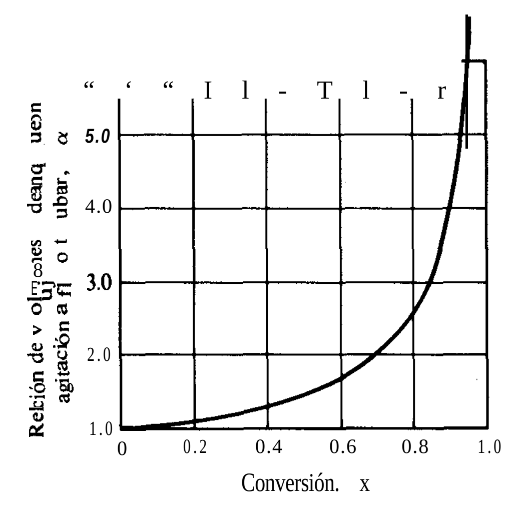


Fig. 4-16 **Relación** de los volúmenes requeridos para los reactores de tanque con agitación y de flujo tubular (flujo tapón).

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$B \xrightarrow{k_3} D$$

En la Sec. 2-11 se analizó este sistema para un reactor por lotes a volumen constante. Puesto que el reactor de flujo tubular tendrá el mismo funcionamiento (véase la Sec. 3-4), los resultados de la Sec. 2-11 pueden aplicarse a este caso reem-

Tabla 4-12 Efecto del mezclado sobre la selectividad para varios tipos de sistemas reaccionantes.

Sistema reaccionante	Tipo de reacciones	Selectividad total*
1. $A \to B$ $B \to D$	Consecutivas (primer orden)	$S_s < S_p$ (selectividad de B con respecto a D)
2. $A + B \to R$ $A + R \to S$	Consecutivas (segundo orden)	$S_s < S_p$ (selectividad de R con respecto a S)
3. $A \to B$ $A \to C$	Paralelas (iguales, primer orden)	$S_p = S_s$ (selectividad de B con respecto a C)
4. $A + B \to C$ $A + B \to D$	Paralelas (iguales, segundo orden)	$S_s = S_p$ (selectividad de C con respecto a D)
4. $A + B \to C$ $2A \to D$	Paralelas (orden desigual con respecto a A)	$S_s > S_p$ (selectividad de C con respecto a D)

* Tal como se definió en el Cap. 2, la selectividad es la relación del rendimiento de un producto al de otro.

plazando t por el tiempo de residencia V/Q. Por tanto, la selectividad total para un reactor de *flujo tubular* esta dada por la relación de las Ecs. (2-89) y (2-90). Puesto que $A/A_0 = 1 - x_t$, esta relación es

$$S_p = \frac{x_B}{x_D} = \frac{[k_1/(k_1 - k_3)][(1 - x_t)^{k_3/k_1} - (1 - x_t)]}{[k_1/(k_1 - k_3)][1 - (1 - x_t)^{k_3/k_1}] - [k_3/(k_1 - k_3)]x_t} \quad \text{(A)}$$

Para *el* caso de *tanque con agitación,* la Ec. (3-5) puede escribirse para los componentes *A, B* Y *D* como sigue:[27]

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q} = \frac{A_0 - A}{k_1 A} \quad \text{o} \quad A = \frac{A_0}{1 + k_1\bar{\theta}} \quad \text{(B)}$$

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q} = \frac{0 - B}{k_3 B - k_1 A} \quad \text{o} \quad B = \frac{k_1\bar{\theta}A}{1 + k_3\bar{\theta}} \quad \text{(C)}$$

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q} = \frac{0 - D}{-k_3 B} \quad \text{o} \quad D = k_3\bar{\theta}B \quad \text{(D)}$$

De las Ecs. (B) y (C),

$$\frac{B}{A_0} = x_B = \frac{k_1\bar{\theta}}{(1 + k_1\bar{\theta})(1 + k_3\bar{\theta})} \quad \text{(E)}$$

Usando este resultado en la Ec. (D) se obtiene

$$\frac{D}{A_0} = x_D = \frac{k_1\bar{\theta}k_3\bar{\theta}}{(1 + k_1\bar{\theta})(1 + k_3\bar{\theta})} \quad \text{(F)}$$

Por lo que la selectividad S_s en el reactor de tanque con agitación será

$$S_S = \frac{x_B}{x_D} = \frac{1}{k_3\bar{\theta}} \quad \text{(G)}$$

Este resultado puede expresarse en términos de la conversión total de *A,* observando que la Ec. (B) indica que

$$k_1\bar{\theta} = \frac{A_0}{A} - 1 = \frac{x_t}{1 - x_t}$$

Usando este resultado en la Ec. (G) para eliminar θ se obtiene

$$S_s = \frac{k_1}{k_3}\frac{1 - x_t}{x_t} \quad \text{(H)}$$

[27] Por otra parte, se podrían escribir ecuaciones de balance de masas para cada reacción y componente específico y usar un balance total de masa para obtener las tres ecuaciones requeridas (véanse los Ejs. 4-7 y 4-9).

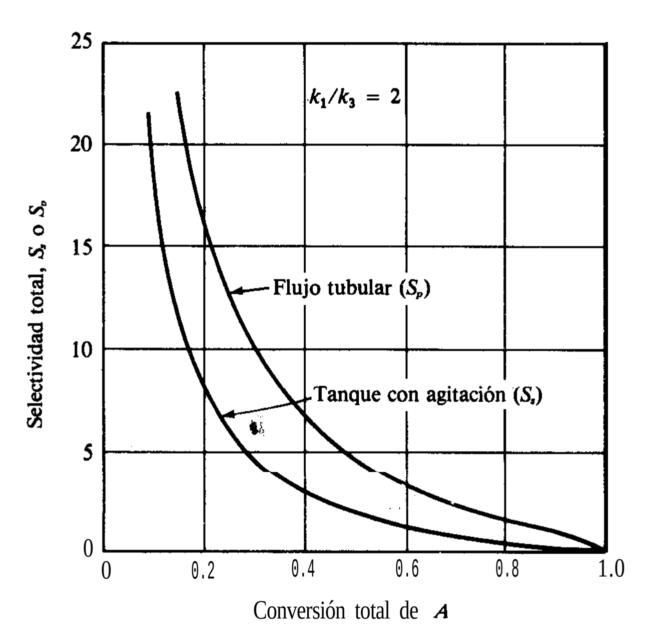


Fig. 4-17 Selectividad para reacciones consecutivas en reactores de tanque con agitación y de flujo tubular.

Las Ecs. (A) y (H) pueden emplearse para calcular S_p y S_s para cualquier conversión. En la Fig. 4-17 se muestran los resultados para $k_1/k_3 = 2$. La *posición relativa* de las dos curvas sería igual para otros valores de k_1/k_3. Nótese que la selectividad de *B* con respecto a *D*, es mayor en el reactor de flujo tubular para cualquier conversión, aunque la diferencia tiende a cero a medida que la conversión se aproxima a cero.

La Tabla 4-12 compara las selectividades para un solo reactor. En algunos sistemas reaccionantes, una combinación de unidades de tanques con agitación y flujo tubular puede proporcionar mayores selectividades que un solo reactor del mismo volumen total. Las posibles combinaciones de número y disposición de los reactores y de sistemas reaccionantes son enormes. Sin embargo, el enfoque de la evaluación de la selectividad es siempre el mismo y se apega a los métodos descritos en el Ej. 4-12. En el siguiente ejemplo se considera una ilustración simple de la conversión que se obtiene en una combinación de reactores.

Ejemplo 4-13. Se planea hidrolizar una solución acuosa diluida de anhídrido acético en forma continua a 25 °C. A esta temperatura, la ecuación de velocidad es

$$r = 0.158C \text{ mol g/(cm}^3\text{)(min)}$$

donde C es la concentración de anhídrido, en moles g por centímetro cúbico. La velocidad de alimentación que va a tratarse es de 500 cm^3/min de solución, con una concentración de anhídrido de 1.5 x 10^{-4} mol g/cm^3.

Se dispone de tres recipientes de reacción, dos de 2.5 L y otro de 5 L, con excelentes dispositivos de agitación.

(*a*) ¿Se lograría una conversión mayor si. el recipiente de 5 L se usara como reactor de tanque con flujo estable o si se utilizaran en serie los dos recipientes de 2.5 L? En este último caso, la **alimentación** total se introduciría en el primer reactor y su corriente de producto sería la alimentación del segundo.

(b) ¿Se obtendría una conversión más alta si los dos recipientes de 2.5 L operaran en parelelo; esto es, si a cada reactor se introdujeran 250 cm^3/min de alimentación, para después combinar los efluentes de ambos en una sola corriente de producto?

(c) Compare las conversiones calculadas en (*a*) y (b) con la que se podría obtener en un reactor tubular de 5 L.

(*d*) ¿Se podría aumentar la conversión si después del reactor de tanque de 2.5 L se usara una unidad de flujo tubular. de 2.5 L? Suponga que la densidad de las soluciones es constante y que la operación se verifica a estado estable.

SOLUCIÓN: Puesto que se trata de una reacción de primer orden a densidad constante, las Ecs. (4-17) y (4-18) nos dan las conversiones para reactores simples de tanque con agitación y de flujo tubular, en términos del tiempo de residencia V/Q. Para reactores múltiples de tanque con agitación se aplica la **Ec.** (A) del Ej. 4-11.

(*a*) Para un recipiente de reacción de 5 L, $\bar{\theta}$ = **5000/500** = 10 **min.** De la **Ec. (4-17),**

$$x = \frac{0.158(10)}{1 + 0.158(10)} = 0.612$$

Para dos reactores de 2.5 L en serie,

$$\bar{\theta}_1 = \bar{\theta}_2 = \frac{2\,500}{500} = 5 \text{ min}$$

Sustituyendo la **Ec.** (A) del Ej. **4-11** se obtiene

$$x = 1 - \frac{1}{(1 + k\bar{\theta})^2} = 1 - \frac{1}{[1 + 0.158(5)]^2} = 0.688$$

(*b*) Para un reactor de 2.5 L con una velocidad de alimentación de 250 cm^3/min, $\bar{\theta}$ = 10 **min.** Por consiguiente, la conversión será la misma que para el reactor de 5 L con Q = 500 cm^3/min, esto es, 0.612.

(c) Para un solo reactor de flujo tubular, de la **Ec. (4-18),**

$$x = 1 - e^{-0.158(5000/500)} = 1 - 0.206 = 0.794$$

(*d*) En el primer reactor $\bar{\theta}_1$ = **2500/500** = 5 **min.** Por lo que la conversión en la corriente de producto del primer reactor será

$$x_1 = \frac{k\bar{\theta}_1}{1 + k\bar{\theta}_1} = \frac{0.158(5)}{1 + 0.158(5)} = 0.442$$

Cuando la corriente de alimentación para un reactor de flujo tubular es x_1 en lugar de cero, la integración de la Ec. (3-18) da

$$\theta = C_0 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r} = C_0 \int \frac{dx}{kC_0(1 - x)} = \frac{1}{k}[\ln(1 - x_2) - \ln(1 - x_1)]$$

o

$$x_2 = 1 - (1 - x_1)e^{-k\theta}$$

El tiempo de residencia en el segundo reactor de flujo tubular es también 5 min. Con una alimentación de conversión $x_1 = 0.442$, la conversión final sería

$$x_2 = 1 - (1 - 0.442)e^{-0.158(5)} = 1 - 0.254 = 0.746$$

En la Tabla 413 se muestran todos estos resultados en orden creciente de conversión.

En el ejemplo anterior, el aumento del número de reactores de tanque con agitación de uno a dos (con el mismo tiempo de residencia total) causó un incremento de la conversión de 61.2% a 68.8%. Si se siguiera aumentando el número de reactores de tanque en serie se lograría un máximo de conversión de 79.4%, que es el valor que corresponde al reactor de flujo tubular con el mismo tiempo de residencia. Por tanto, un número infinito de reactores de tanque con agitación en serie es equivalente a una unidad de flujo tubular, siempre y cuando el tiempo de residencia total sea el mismo. Esto puede demostrarse comparando la Fig. (4-18) con la Ec. (A) del Ej. 4-11, que es aplicable para tiempos de residencia iguales en cada tanque con agitación. Para un tiempo de residencia total de $\bar{\theta}_t$, la Ec. (A) se transforma en

$$x = 1 - \frac{1}{(1 + k\bar{\theta}_t/n)^n} \tag{4-21}$$

Tabla 4-13

Tipo	Conversión, %
Reactor simple de tanque agitado (5 L)	61.2
Dos tanques con agitación en paralelo (2.5 L cada uno)	61.2
Dos tanques con agitación en serie (2.5 L cada uno)	68.8
Tanque con agitación seguido de un reactor de flujo tubular (2.5 L cada uno)	74.6
Reactor simple de flujo tubular (5 L)	79.4

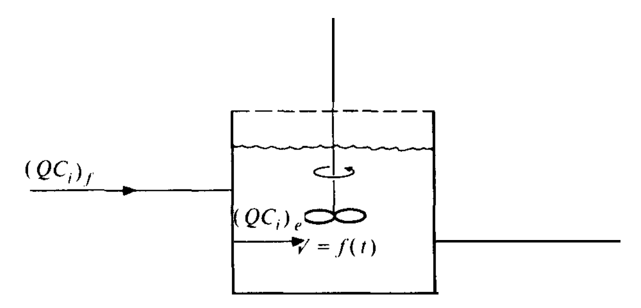


Fig. 4-18 Reactor semicontinuo (de tipo de tanque con agitación).

Se sabe que

$$\text{límite}_{n\to\infty}\left(1+\frac{\alpha}{n}\right)^n = e^{\alpha}$$

Si usamos este resultado con $\alpha = k\bar{\theta}_t$, la Ec. (4-21) se transforma en

$$x = 1 - e^{-k\bar{\theta}_t}$$

que es igual a la Ec. (4-18).

4-8 Reactores de flujo no estable (semicontinuos)

Un reactor de tipo tanque que no opere con estado estable puede describirse como un reactor semicontinuo. El comportamiento semicontinuo se produce después de iniciar la operación de un reactor de tanque con flujo, en el que se modifican las condiciones de un estado estable a otro o bien se suspende la operación. Los procesos de purga en los que se añade un material inerte al reactor, también pueden clasificarse como operaciones semicontinuas.

Además de las aplicaciones que tienen su origen en estos cortos periodos de desviaciones del estado estable, el reactor semicontinuo se usa con frecuencia debido a sus propias características especiales. Por ejemplo, algunas veces es ventajoso añadir inicialmente la totalidad de un reactante y seguir después con la introducción de los otros en forma continua. Cuando el calor de reacción es elevado, el desprendimiento de energía puede controlarse regulando la adición de uno de los reactantes. De esta manera las desventajas de los reactores por lotes que se derivan de sus malas características de transferencia de calor pueden ser parcialmente eliminadas. Esta forma de operación semicontinua permite también cierto grado de control de la concentración de la mezcla reaccionante y, por tanto, de la velocidad de la reacción, 10 cual no es posible en reactores continuos 0 por lotes. Otro ejemplo es aquel en que los reactantes se encuentran todos inicialmente en el recipiente, pero uno de los productos debe eliminarse continuamente, como en la eliminación del agua, mediante ebullición, en las reacciones de esterificación. En este ejemplo, la ventaja obtenida es un aumento en la velo-

cidad debido a la eliminación de uno de los productos de la reacción reversible y a un aumento de la concentración de los reactantes.

Las ecuaciones de balance de masa para las operaciones semicontinuas (ilustradas en la Fig. 4-18) pueden incluir los cuatro términos del balance general, Ec. (3-1). Las corrientes de alimentación y extracción del reactor causan cambios en la composición y el volumen de la mezcla reaccionante, además de las variaciones debidas a la propia reacción. Existen muchas alternativas de operación. Uno de los reactantes puede estar presente en la carga inicial del reactor, mientras que el otro reactante se añade con régimen continuo, en forma periódica o a una velocidad continuamente variable. De manera análoga, el producto puede extraerse en diferentes formas. Después de discutir las ecuaciones generales se ilustrarán los problemas de reactores semicontinuos con dos casos especiales (Ejs. 4-14 y 4-15).

En términos de la concentración molal C_i de la especie i, de la velocidad de flujo volumétrico Q y del volumen del reactor V, la Ec. (3-1) toma la forma

$$(QC_i)_f - (QC_i)_e + \mathbf{r}_i V = \frac{d[V(C_i)_e]}{dt} \tag{4-22}$$ [28]

donde $\mathbf{r}_i$ es la velocidad molal de producción de i. Además del balance de masa de la especie, se puede escribir un balance total de masa. Si las densidades de las corrientes de alimentación y de salida son ρ_f y ρ_e, la Ec. (3-1) para el flujo total es

$$Q_f \rho_f - Q_e \rho_e + 0 = \frac{d(V\rho_e)}{dt} \tag{4-23}$$

Las dos expresiones son suficientes para determinar la concentración del efluente $(C_i)_e$ y el volumen del reactor en función del tiempo, siempre y cuando se conozcan las velocidades de flujo Q_f y Q_e con respecto al tiempo, se disponga de los valores de las densidades, se conozca $\mathbf{r}_i$ en función de las concentraciones y se cuente con las concentraciones iniciales. Frecuentemente se requieren métodos de integración numérica incluso para las situaciones isotérmicas.

Un caso importante para el que es posible la integración analítica, es, cuando las velocidades de flujo de alimentación y de extracción, la composición de la alimentación y la densidad son constantes y la reacción es de primer orden. Piret y Mason[29] analizaron reactores de tanque con agitación simples y en cascada (en serie) operando con estas restricciones. Sus resultados son una representación razonable del comportamiento de muchos sistemas en los periodos inicial y final de la operación. Con una densidad constante, la concentración es el único factor responsable de los cambios en la cantidad de reactante. Ademas, para una densidad constante junto con velocidades de flujo constante, la Ec. (4-23) muestra que el volumen del reactor V permanecerá constante. Con estas limitaciones, la Ec. (4-22) puede escribirse como

---

[28] Nótese que, en un tanque ideal con agitación, C_i y $\mathbf{r}_i$ en el reactor son iguales a sus valores en el efluente. Nótese también que la Ec. (4-22) se reduce a la forma usual de un reactor por lotes [Ec. (3-2)], cuando no hay corriente de alimentación o de salida, y a la Ec. (3-4) para un reactor de flujo continuo de estado estable.

[29] D. R. Mason y E. L. Piret, *Ind. Eng. Chem.*, *42*, 817 (1950); *Ind. Eng. Chem.*, *43*, 1210 (1951).

$$Q(C_i)_f - Q(C_i)_e + r_i V = V\frac{d(C_i)_e}{dt}$$

o

$$(C_i)_f - (C_i)_e + r_i \bar{\theta} = \bar{\theta}\frac{d(C_i)_e}{dt} \tag{4-24}$$

Si i es el reactante, su velocidad de producción es $r_i = -kC_i$. Entonces, si la temperatura es constante, la Ec. (4-24) es una ecuación diferencial lineal que puede integrarse analíticamente. En términos de $\bar{\theta}$ se puede escribir como

$$\frac{d(C_i)_e}{dt} + \left(\frac{1}{\bar{\theta}} + k\right)(C_i)_e = \frac{(C_i)_f}{\bar{\theta}} \tag{4-25}$$

Ejemplo 4-14. Se hidroliza anhídrido acético a 40 °C en un sistema semicontinuo que se opera cargando inicialmente el tanque de agitación con 10 L de una solución acuosa que contiene 0.50 $\times 10^{-4}$ mol g de anhídrido/cm³. El recipiente se calienta a 40 °C, y en ese instante, se añade agitando una solución que contiene 3.0 $\times 10^{-4}$ mol g de anhídrido/cm³, a una velocidad de 2 L/min. El producto se elimina a la misma velocidad. La densidad de la solución se puede suponer constante y la velocidad de desaparición del anhídrido es

$$r = kC \text{ moles g/(cm}^3\text{)(min)}$$
$$k = 0.380 \text{ min}^{-1}$$

Determine la concentración de la solución que sale del reactor en función del tiempo.

SOLUCIÓN: Se aplica la Ec. (4-25), y en este caso, $(C_i)_f/\bar{\theta}$ es constante. Por tanto,

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q} = \frac{10\,000}{2{,}000} = 5 \text{ min}$$

$$\frac{(C_i)_f}{\bar{\theta}} = \frac{3.00 \times 10^{-4}}{5} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol g/(cm}^3\text{)(min)}$$

$$\frac{1}{\bar{\theta}} + k = \frac{1}{5} + 0.380 = 0.580 \text{ min}^{-1}$$

La solución integrada de la Ec. (4-25) es

$$(C_i)_e = \frac{(C_i)_f}{\bar{\theta}}\frac{1}{(1/\bar{\theta}) + k} + Ie^{-(1/\bar{\theta}+k)t}$$

La constante de integración I puede obtenerse observando que a $t = 0$ y $(C_i)_e =$ 0.50 $\times 10^{-4}$,

$$I = 0.50 \times 10^{-4} - \frac{(C_i)_f}{\bar{\theta}} \frac{1}{(1/\bar{\theta}) + k}$$

$$= 0.50 \times 10^{-4} - \frac{6 \times 10^{-5}}{0.580} = -5.34 \times 10^{-5}$$

Entonces, la expresión final para la concentración de producto es

$$(C_i)_e = \frac{6 \times 10^{-5}}{0.580} - 5.32 \times 10^{-5} e^{-0.58t}$$

$$= 10.3 \times 10^{-5} - 5.34 \times 10^{-5} e^{-0.58t}$$

La Tabla 4-14 muestra los valores de $(C_i)_e$ para los aumentos de tiempo medidos desde el instante de la adición de la corriente de alimentación. Estos resultados indican que después de 5 min, el reactor opera casi en condiciones de estado estable. Por consiguiente, la concentración en este momento se podría haber obtenido directamente de la Ec. (3-5) para operación en estado estable.

Como segunda ilustración del comportamiento semicontinuo, considérese que el reactor que se muestra en la Fig. 4-18 se opera sin corriente de extracción y con adición continua de alimentación. Para casos como éste, en los que el volumen del reactor varia con el tiempo, resulta más conveniente usar como variable en el balance de masas las moles de la especie i (en lugar de su concentración). Para nuestro caso sin extracción, la Ec. (4-22) se transforma en

$$F_A + \mathbf{r}_i V = \frac{d(n_i)_e}{dt} \tag{4-26}$$

donde F_i es la velocidad molal de alimentación de i y n_i es el número de moles de i en el reactor en cualquier instante t. Puesto que los cambios de densidad durante la reacción suelen ser pequeños para mezclas líquidas (los reactores semicontinuos casi siempre se usan para líquidos), podemos suponer una densidad constante. Entonces, la Ec. (4-23) se reduce a

$$\frac{dV}{dt} = Q_f \tag{4-27}$$

Tabla 4-14

t, min	C_i, g mol/cm³
0	5.00×10^{-5}
1	1.35×10^{-5}
2	8.67×10^{-5}
3	9.40×10^{-5}
5	10.0×10^{-5}
∞	10.3×10^{-5}

Las Ecs. (4-26) y (4-27) se combinan formando un conjunto de ecuaciones diferenciales que pueden resolverse simultáneamente en términos de n_i y el volumen del reactor en función del tiempo. Si la velocidad de alimentación es constante, la Ec. (4-27) puede integrarse de inmediato para obtener

$$V = V_0 + Q_f t \qquad (4\text{-}28)$$

donde V_0 es el volumen inicial en el reactor. Para este caso, la Ec. (4-28) puede sustituir a Ven la Ec. (4-26), para que sólo exista una ecuación diferencial. El Ej. 4-15 es una ilustración de esta situación para una reacción de segundo orden.

Ejemplo 4-15. La esterificación del ácido acético con alcohol etílico se lleva a cabo en un reactor semicontinuo de tanque con agitación a una temperatura constante de 100 °C. El alcohol se añade al reactor, inicialmente, como una carga de 400 lb de alcohol etílico puro (C_2H_5OH). Luego se agrega una solución acuosa de ácido acético a una velocidad de 3.92 lb/min durante 120 min. La solución contiene 42.6% de ácido en peso. Suponga que la densidad es constante e igual a la del agua.

La reacción es reversible, y las velocidades específicas pueden tomarse iguales a las utilizadas en el Ej. 4-2:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$k = 4.76 \times 10^{-4} \text{ L/(mol g)(min)}$$

$$k' = 1.63 \times 10^{-4} \text{ L/(mol g)(min)}$$

Calcule la conversión de ácido acético a éster, como función del tiempo, desde 0 min hasta que se ha añadido la última cantidad de ácido (120 min).

SOLUCIÓN: Se pueden aplicar las Ecs. (4-26) y (4-28). Suponiendo que la especie i es el ácido acético, la conversión x se define como la relación de moles de ácido que ha reaccionado a las moles totales agregadas hasta ese momento. Entonces, si el subíndice H representa al ácido acético,

$$n_H = F_A t(1 - x) \qquad \text{(A)}$$

En base al Ej. 4-2, la velocidad de producción de ácido es

$$r_H = -(kC_H C_{OH} - k'C_E C_W) \qquad \text{(B)}$$

La velocidad puede expresarse en términos de la conversión formulando primero ecuaciones para las concentraciones. Todas las concentraciones pueden escribirse como funciones de x_A y t por medio de la estequiometría de la reacción y la Ec. (4-28). De esta forma, las concentraciones (en el reactor) omitiendo el subíndice e'son

$$C_H = \frac{n_H}{V} = \frac{F_H t(1 - x)}{V_0 + Q_f t} \tag{C}$$

$$C_{OH} = \frac{n_{OH}}{V} = \frac{(n_{OH})_0 - xF_H t}{V_0 + Q_f t} \tag{D}$$

$$C_w = \frac{n_W}{V} = \frac{F_W t + xF_H t}{V_0 + Q_f t} \qquad \text{(E)}^{30}$$

$$C_E = \frac{n_E}{V} = \frac{xF_H t}{V_0 + Q_f t} \tag{F}$$

donde $(n_{OH})_0$ representa las moles iniciales de alcohol en el reactor y F_W *es* la velocidad mola1 de alimentación del agua. Sustituyendo estas ecuaciones por las concentraciones de la Ec. (B) se obtiene la velocidad en función de X:

$$-\mathbf{r}_H(x, t) = \frac{kF_H t(1 - x)[(n_{OH})_0 - xF_H t]}{(V_0 + Q_f t)^2} - \frac{k'(F_w t + xF_H t)xF_H t}{(V_0 + Q_f t)^2} \tag{G}$$

Todas las cantidades de la Ec. (4-26) pueden expresarse en términos de x y t. Sustituyendo n_H y V en las Ecs. (A) y (4-28), el balance de masa, Ec. (4-26) se transforma en

$$F_H + [\mathbf{r}_H(x, t)](V_0 + Q_f t) = F_H(1 - x) - F_H\, t\, \frac{dx}{dt} \tag{H}$$

que puede escribirse como

$$\frac{dx}{dt} = R(x, t) = \left[\frac{-\mathbf{r}_H(x, t)(V_0 + Q_f t)}{F_H} - x\right]\frac{1}{t} \tag{I}$$

La velocidad $\mathbf{r}_H$ en términos de x y t, está dada por la Ec. (G). La Ec. (1) no puede integrarse analíticamente. Sin embargo, tiene la misma forma de la Ec. (J) del Ej. 4-7, excepto que sólo tiene una variable dependiente, x. Por tanto, se pueden usar métodos como el de Runge-Kutta para obtener una resolución numérica. El procedimiento consiste en empezar con $t = 0$ y calcular la conversión con incrementos sucesivos del tiempo, At. Si el subíndice n representa el número de incrementos de tiempo, x_{n+1} se obtiene a partir de x_n con la fórmula

$$x_{n+1} = x_n + \tfrac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \tag{4-29}$$

donde los valores de *k's* se obtienen evaluando $R(x, t)$ para valores de x y t provenientes de las expresiones:

[30] El primer término del numerador son las moles de agua introducidas con la alimentación y el segundo representa las moles de agua producidas por la reacción.

$$
\begin{aligned}
k_0 &= (\Delta t)R(x_n, t_n) \\
k_1 &= (\Delta t)R(x_n + k_0/2, t_n + \Delta t/2) \\
k_2 &= (\Delta t)R(x_n + k_1/2, t_n + \Delta t/2) \\
k_3 &= (\Delta t)R(x_n + k_2, t_n + \text{At})
\end{aligned}
\qquad (4\text{-}30)^{31}
$$

Las cantidades conocidas son

$$F_H = \frac{3.92(0.426)}{60} = 0.0278 \text{ moles lb de ácido acético/min}$$

$$F_w = \frac{3.92(1 - 0.426)}{18} = 0.125 \text{ moles lb de agua/min}$$

$$(n_{OH})_0 = \frac{400}{46} = 8.70 \text{ moles de alcohol}$$

$$V_0 = 400/\rho_w = 400/59.8 = 6.69 \text{ pie}^3$$

$$Q_f = 3.92/59.8 = 0.0656 \text{ pie}^3/\text{min}^{32}$$

En base al Ej. 4-2, las constantes de velocidad en $\text{pie}^3/(\text{mol lb})(\text{min})$ son

$$k = 4.76 \text{ x } 10^{-4} \frac{1}{28.32} (454) = 7.63 \text{ x } 10^{-3}$$

$$k' = 1.63 \text{ x } 10^{-4} \frac{1}{28.32} (454) = 2.62 \text{ x } 10^{-3}$$

Con estos valores, la **Ec.** (1) para $R(x, t)$ da

$$R(x, t) = \left[\frac{(6.69 + 0.0656t)[(0.0278)kt(1 - x)(8.70 - 0.0278xt - 0.0278k'xt(0.125t + 0.0278xt)]}{0.0278(6.69 + 0.0656t)^2} - x_1 \right] \frac{1}{t} \qquad \text{(J)}$$

Ahora, la **Ec.** (1) puede resolverse numéricamente para x usando t en la **Ec.** (J) para $R(x, t)$.[33] El volumen de la reacción en cualquier momento se obtiene con la **Ec.** (4-28) que, en este problema, se transforma en

$$V = 6.69 + 0.0656t \qquad \text{(K)}$$

[31] Las Ecs. (4-29) y (4-30) son las expresiones de trabajo para la forma del método de Runge-Kutta correspondiente a una sola variable dependiente y de cuarto orden, análogas a las Ecs. (4-6) a (4-15) para dos variables dependientes.

[32] La densidad del agua a 100 °C es 59.8 lb/pie^3.

[33] $R(x, t)$ es indeterminada cuando x = 0, t = 0, pues no hay ácido reactante presente. Para iniciar los cálculos, es posible estimar $R(0, 0)$ y, por tanto k_0, para después corregirlos una vez que se ha obtenido x para el primer incremento.

Tabla 4-15 Diseño de un reactor semicontinuo para la esterificación de ácido acético con alcohol etilico.

t, min	*V*, pies³	Conversión del ácido	r moles lb de ácido que ha reaccionado/ (min)(pie³)
0	6.69	0	0
5	1.02	0.024	1.82×10^{-4}
10	7.34	0.045	3.2×10^{-4}
20	8.00	0.083	5.2×10^{-4}
40	9.31	0.141	7.0×10^{-4}
60	10.6	0.184	7.3×10^{-4}
80	11.9	0.215	6.9×10^{-4}
100	13.2	0.240	6.3×10^{-4}
120	14.5	0.259	5.7×10^{-4}

En la Tabla 4-15 se resumen los resultados para el intervalo total de tiempo de 0 a 120 min, obtenidos al continuar estas determinaciones por pasos[34] con $\Delta t = 5$ min. La conversión de ácido acético es mayor a tiempos bajos que a valores altos, lo que indica que el ácido acético no reacciona a la misma velocidad a la que se está adicionando. Esto se debe a la relativamente alta velocidad de alimentación del ácido y a la creciente importancia de la reacción inversa a medida que se forman los productos.

Cuando las reacciones inversas son importantes, se ha mencionado que la eliminación continua de uno, o de varios de los productos de la reacción, aumentará la conversión obtenible en un tiempo dado. Esto es, podría cargarse un reactante al reactor y un segundo reactante se añadiría continuamente, y algunos de los productos se podrían extraer también en forma continua.[34] Este tipo de reactor semicontinuo puede tratarse, modificando la ecuación de diseño (4-22), la ecuación para el volumen (4-23) y las expresiones para la concentración, para tomar en cuenta la extracción de material.

REACTORES CON RECIRCULACION

En un ***reactor de flujo continuo con recirculación,*** parte del efluente se regresa a la alimentación, tal como lo indica la Fig. 4-19. Si la fracción del efluente que se recircula se reduce a cero, se obtiene un reactor de flujo tapón (sin mezclado axial). En el otro extremo, que implica la recirculación de una gran proporción del efluente, se tiende a una operación de tanque con agitación (mezclado completo). Supóngase

[34] Debe admitirse que **la solución a este problema es aproximada debido a la suposición de densidad constante en la mezcla reaccionante. Sin embargo, si se dispusiera de datos de composición contra** densidad se podría emplear el mismo método de cálculo por pasos y obtener una solución más precisa. La única diferencia sería que la Ec. (K) debería modificarse para tomar en consideración las diferencias de densidad.

[35] Por ejemplo, destilando la mezcla reaccionante.

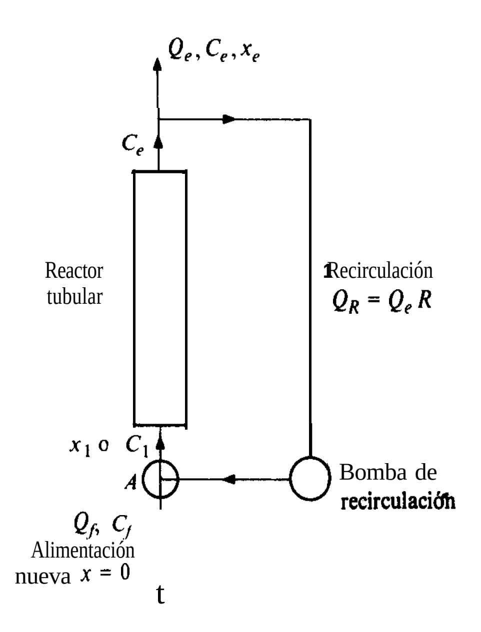


Fig. 4-19. Reactor de flujo continuo con recirculación.

que no hay producto ni corriente de alimentación nueva, sino que se adapta un depósito con buen mezclado, tal como lo muestra la Fig. 4-20. Con una alta velocidad de **recirculación,** el sistema opera ahora esencialmente como reactor *intermitente* de tipo tanque. A este método se le llama *reactor intermitente con* ***recirculación.***

Al modificar la velocidad de recirculación, el reactor de flujo continuo puede operarse con cualquier grado de mezclado deseado. Esta flexibilidad produce varias ventajas. Por ejemplo, para algunos sistemas reaccionantes complejos, un grado in-

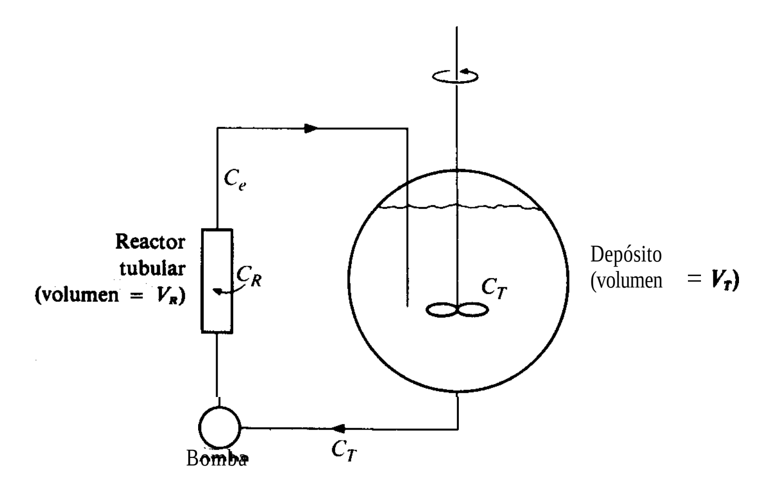


Fig. 4-20 Reactor intermitente con **recirculación** de laboratorio.

termedio de mezclado (correspondiente a una velocidad de recirculación intermedia) produce una selectividad máxima para un producto intermedio.[36] Para reacciones a altas presiones, donde se desea un mezclado completo, el gasto de construcción de un tanque de gral:, diámetro puede resultar prohibitivo. Se pueden obtener los mismos resultados con un tubo de poco diámetro operado como reactor con recirculación (o reactor de circuito cerrado como el de la Fig. l-7e) usando altas velocidades de recirculación.

Tanto los sistemas de recirculación intermitentes como de flujo suelen ser útiles para estudios cinéticos de laboratorio cuando se operan con altas velocidades de recirculación. Una de las razones es que, con una velocidad de recirculación alta, la ***conversión por pasada*** a través del reactor puede mantenerse muy baja. Esto proporciona una operación de ***reactor diferencial*** y aun así, la diferencia de concentraciones entre la alimentación y la descarga puede ser relativamente grande. La operación con recirculación puede eliminar el problema de tener que medir con precisión pequeñas concentraciones o diferencias de concentración. Por ejemplo, en el reactor de flujo continuo con recirculación, la diferencia de concentraciones entre la alimentación nueva y la corriente de salida puede ser relativamente alta manteniendo un cambio de concentración de la entrada a la salida del reactor (o conversión por pasada) bastante pequeño. En la unidad intermitente con recirculación se obtienen resultados similares. El tiempo de reacción (tiempo de corrida del experimento) puede alargarse de tal manera que se observen grandes cambios de concentración en el depósito (Fig. 4-20), sin que la variación de concentración por pasada en el reactor deje de ser baja.

La operación intermitente con recirculación también es útil para estudiar reacciones lentas. Operando con tiempo prolongado se obtiene un grado de verificación suficiente para lograr cambios de concentración significativos en el depósito. En un reactor tubular de una sola pasada, los cambios de concentración pueden ser demasiado bajos para poder ser medidos con precisión. Al comparar los reactores intermitentes y tubulares sin recirculación se presentan las mismas ventajas.

Las ecuaciones que describen el comportamiento de los reactores isotérmicos con recirculación pueden derivarse del balance de masa de las especies, Ec. (3-1). Esto se explica en los siguientes párrafos para los modelos intermitentes y continuos.

4.9 Reactores intermitentes con recirculación

Primero se establece un balance de masa con respecto a la totalidad del sistema de reactor y depósito de la Fig. 4-20. Se supone que el volumen de las líneas de conexión y de la bomba son insignificantes. Además, se supone también que la reacción sólo se verifica en el reactor.[37] Entonces, la velocidad de producción de la especie *i es* $\int \mathbf{r}_i \, dV_R$. El término de acumulación tendrá una contribución tanto del volumen del

[36] B. G. Gillespie y J. J. Catbetty, *Chem. Eng. Sci.*, *21, 472* (1966).

[37] Esta limitación de la reacción que sólo se verifica en el reactor se logra, en el caso de una reacción con catalizador sólido, colocando el catalizador únicamente en el reactor. De esta forma, el sistema intermitente con recirculación se usa con frecuencia pata reacciones catalíticas (véase el Cap. 12). La reacción puede restringirse al reactor con otros procedimientos (véase el Ej. 4-16).

reactor V_R como del volumen del depósito V_T. Se puede suponer que estos volúmenes son constantes y también se supone que sus contenidos están bien mezclados. Con estas limitaciones, la Ec. (3-1) toma la siguiente forma (eliminando el subíndice i por simplicidad):

$$\int_0^{V_R} \mathbf{r}\, dV_R = V_R \frac{dC_R}{dt} + V_T \frac{dC_T}{dt} \tag{4-31}$$

La concentración $(C)_R$ varía con la posición en un reactor tubular. Puede expresarse en términos de la velocidad de flujo de recirculación Q_R y de la velocidad $\mathbf{r}_i$, usando el balance de masa, Ec. (3-14) para un reactor de flujo tubular. Sin embargo, la.principal aplicación de los reactores intermitentes con recirculación es en condiciones de operación *diferencial.* Entonces, el cambio de concentración de la entrada a la salida del reactor es muy pequeño, por lo que $C_R \approx C_T$. Ademas, para una operación diferencial, $\mathbf{r}$ es casi constante en toda la extensión del reactor. Con estas limitaciones adicionales, la Ec. (4-31) se reduce a

$$\mathrm{r} = \left(\frac{V_R + V_T}{V_R}\right)\frac{dC_T}{dt} \tag{4-32}$$

Esta el la ecuación para la velocidad de reacción en un reactor intermitente con una recirculación que opere en forma *diferencial.* Estos reactores son los que se han usado para establecer las ecuaciones de velocidad en muchas determinaciones experimentales.” El Ej. 4-16 constituye una ilustración.

En el díseño de experimentos es importante determinar las condiciones que justifiquen razonablemente la validez de la suposición de operación diferencial. Para ello es necesario establecer un balance de masa de las especies con respecto únicamente al reactor de la Fig. 4-20. Supóngase que la velocidad volumétrica de flujo Q es constante y que la concentración de i en el efluente del reactor es C_e. Entonces, la Ec. (3-1) se transforma en

$$QC_T - QC_e + \int_0^{V_R} \mathbf{r}\, dV_R = V_R \frac{dC_R}{dt} \tag{4-33}$$

Eliminando $V_R(dC_R/dt)$ entre las Ecs. (4-31) y (4-33) y despejando $C_T - C_e$ nos da

$$C_T - C_e = -\frac{V_T}{Q}\left(\frac{dC_T}{dt}\right) \tag{4-34}$$

La concentración C_R en el reactor variará desde C_T hasta C_e. Por consiguiente, $C_R \approx C_T$ cuando $(C_T - C_e) \to 0$. Si se cumple este requerimiento, la Ec. (4-32) resulta válida. Sustituyendo dC_T/dt de esta ecuación en la Ec. (4-34), se obtiene el criterio deseado en términos de las condiciones de operación y de la velocidad de reacción

[38] Por ejemplo, véase Bruno Boval y J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.,* 28, 1961 (1973) o A. E. Cassano, T. Matsurra y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7,655 (1968) para las aplicaciones de los reactores intermitentes con recirculación para reacciones homogéneas isotérmicas.

$$C_T - C_e = -\frac{V_R}{Q}\left(\frac{V_T}{V_R + V_T}\right) r \quad \text{para } (C_T - C_e) \to 0 \qquad (4\text{-}35)$$

donde **r es** la velocidad de **producción** de la especie *i*. Podemos concluir que, para cualquier velocidad de **reacción,** $C_T - C_e \to 0$ y se obtiene una operación de reactor diferencial, ***siempre y cuando*** V_R/Q sea **pequeña;** esto es, cuando se usan una alta velocidad de flujo de recirculación y un volumen de reactor **pequeño.**

Ejemplo 4-16. Durante el periodo de inducción de la **fotopolimerización** homogénea de acrilamida, se consume el oxígeno disuelto al reaccionar con el iniciador **añadido** a la **solución** de acrilamida. La cinética de la desaparición del oxígeno se ha estudiado en un reactor intermitente con **recirculación.**[39] El curso de la reacción se detecta midiendo la concentración de oxígeno en el depósito en ciertos intervalos de tiempo. Los datos para una cierta corrida son

$$Q = 45.7 \times 10^{-6}\ m^3/s$$

$$V_T = 6.6 \times 10^{-3}\ m^3$$

$$V_R = 0.232 \times 10^{-3}\ m^3$$

$$C_T = 2.40 \times 10^{-4}, \text{ mol k/m}^3, \qquad a \quad t = 0$$

t, s	100	300	500	700	loo0
$C_T \times 10^4$, mol k/m³	2.31	2.20	2.09	1.90	1.73

A partir de esta información calcule: *(a)* la velocidad de reacción en función de la concentración de oxígeno y (b) la diferencia de concentraciones $C_T - C_e$ en el reactor (para comprobar la factibilidad de **la** operación de reactor diferencial).

SOLUCIÓN: *(a)* Suponemos que la **Ec.** (4-32) es valida y esta suposición se comprueba posteriormente (parte b). Los datos de C_{O_2} se **grafican** en función de t. La pendiente de la curva resultante para cualquier-valor de C_T nos da dC_T/dt a dicha concentración. Por lo general, la pendiente es variable, lo que indica en la **Ec.** (4-32) que la velocidad depende de la concentración. En este caso específico, los datos producen una línea recta, tal como puede verse en la Fig. 4-21. La velocidad constante sugiere una dependencia de orden cero con respecto a la concentración de oxígeno en el intervalo de C_{O_2} **considerado.**[40]

En base a la pendiente de la línea de la Fig. 4-21, la **Ec.** (4-32) nos da que la velocidad de producción de oxígeno es

---

[39] **Miguel Ibârra** y J. M. Smith, ***AlChE J.***, *20, 404* (1974).

[40] Esta **cinética** de orden cero para el periodo de inducción en **la extracción** del veneno del iniciador (oxigeno) en una fotopolimerización ha sido plenamente comprobada. (P. J. **Flory,** "Principles of **Polymer** Chemistry," Págs. 132-135, Corneii University Press, **Ithaca,** New York, 1969.)

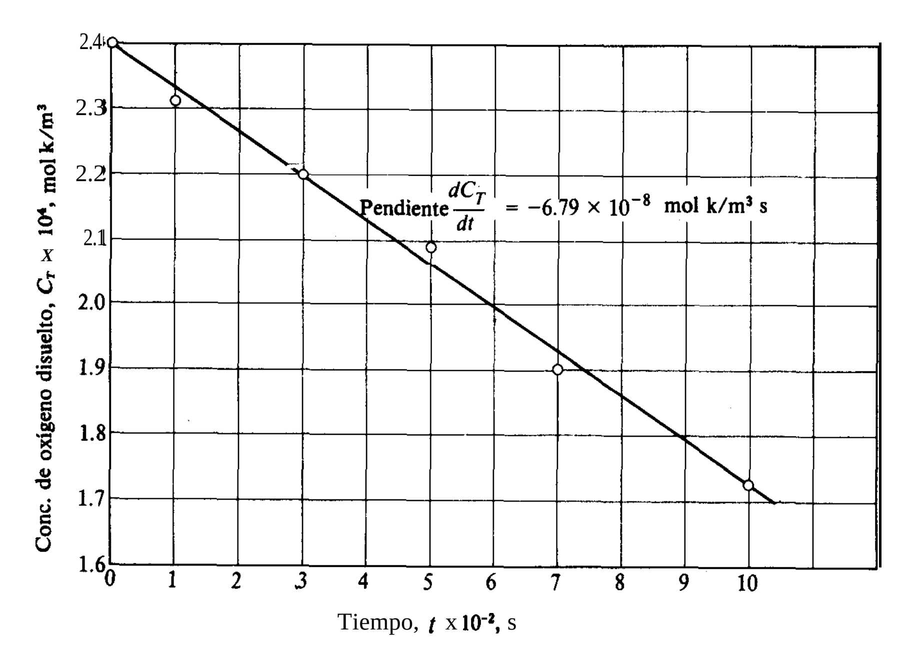


Fig. 4-21 Datos de un reactor intermitente con recirculación para la cinética del periodo de inducción.

$$r = \frac{(0.232 + 6.60) \times 10^{-3}}{0.232 \times 10^{-3}}(-6.79 \times 10^{-8})$$

$$= -2.0 \times 10^{-6} \text{ mol k/(m}^3\text{)(s)}$$

(*b*) La diferencia de concentraciones, $C_T - C_e$, se calcula fácilmente con la Ec. (4-35).

$$C_T - C_e = -\frac{V_R}{Q}\frac{V_T}{V_R + V_T}r$$

$$= -\frac{0.232 \times 10^{-3}}{46.7 \times 10^{-6}}\frac{6.6 \times 10^{-3}}{(0.232 + 6.60) \times 10^{-3}}(-2.0 \times 10^{-6})$$

$$= 9.6 \times 10^{-6} \text{ mol k/m}^3$$

Este valor es pequeño comparado con C_T; se tiende entonces a la operación de reactor diferencial y la Ec. (4-32) es valida. La conversión por pasada más alta se obtiene cuando C_T es mínimo, esto es, a 1000 s. En este punto,

$$(\Delta x)_{\text{pasada}} = \frac{C_T - C_e}{C_T} = \frac{9.6 \times 10^{-6}}{1.73 \times 10^{-4}} = 0.056 \quad \text{o} \quad 5.6\%$$

4-10 Reactores de flujo con recirculación

El reactor de flujo continuo opera con estado estable. Estos reactores pueden usarse para estudios cinéticos de laboratorio o a gran escala. En el *laborarorio* se desea una operación diferencial (baja conversión por pasada) para simplificar la evaluación de la velocidad de reacción (véase la Sec. 4-3). Primero discutiremos este aspecto para después considerar los reactores con recirculación a escala comercial. donde la conversión es alta.

En base a la Ec. (3-1) y omitiendo el subíndice *i*, un balance de masa con respecto a la *totalidad* del sistema de la Fig. 4-19 nos da

$$Q_f C_f - Q_e C_e + \int_0^{V_R} \mathbf{r}\, dV_r = 0 \tag{4-36}$$

donde los subíndices *f* y e se refieren a las corrientes de alimentación *nueva y* de efluente. Supóngase que el reactor tiene un volumen pequeño y que opera con una alta velocidad de recirculación, de tal manera que el cambio de concentración entre la entrada y la salida del reactor es pequeño. Para esta operación de reactor diferencial, la velocidad será casi la misma en todas las partes del reactor. Entonces, la integral en la Ec. (4-36) para la velocidad de producción de *i* se transforms en $\mathbf{r}V_R$ y la Ec. (4-36) puede escribirse como

$$\mathbf{r} = -\frac{Q_f C_f - Q_e C_e}{V_R} \tag{4-37}$$

Para una reacción en fase líquida o una reacción gaseosa isotérmica sin cambio en el número de moles, la velocidad de flujo Q_e será casi igual a la de la alimentación *nueva*, Q_f. Entonces, la Ec. (4-37) se transforma en:

$$\mathbf{r} = -\frac{Q_f}{V_R}(C_f - C_e) \tag{4-38}$$

Las Ecs. (4-37) o (4-38) pueden usarse para calcular la velocidad de reacción a partir de mediciones de concentraciones, velocidad de flujo y volumen del reactor. Estos reactores con recirculación son bastante comunes, en especial para reacciones catalíticas. Por tanto, las volveremos a usar en los Caps. 12 y 13.

Ahora tenemos que analizar las condiciones de operación que se requieren para que la Ec. (4-37) sea válida. Para ello se establece un balance de masa de la especie con respecto *únicamente* al reactor de la Fig. 4-19. La concentración C_1 que entra al reactor es el valor que resulta de la combinación de la corriente de recirculación y la alimentación nueva. Para esta situación, la Ec. (3-1) nos da

$$(Q_f + Q_R)C_1 - (Q_R + Q_e)C_e + \int_0^{V_R} \mathbf{r}\, dV_R = 0 \tag{4-39}$$

donde Q_R es la velocidad de flujo de la corriente de recirculación. Deseamos determinar las condiciones para las que $(C_1 - C_e)$ tiende a cero, pues ello resultara en una

operación de reactor diferencial. Igualando la integral a r V_R, la Ec. (4-39) da las condiciones requeridas. Para simplificar el sistema, supondremos velocidades de flujo iguales para la alimentación nueva y la corriente de producto,[41] esto es, $Q_f = Q_e$. Entonces, la Ec. (4-39) se transforma en

$$C_1 - C_e = -\left(\frac{V_R}{Q_R + Q_e}\right)\mathbf{r} = -\left[\frac{V_R}{Q_e(R+1)}\right]\mathbf{r} \qquad (4\text{-}40)$$

Esta segunda igualdad está en términos de una relación de recirculación que se define como Q_R/Q_e, esto es, el cociente de las velocidades volumétricas de las corrientes de recirculación y de producto.

La Ec. (4-40) muestra nuevamente que se tiende a una operación de reactor diferencial cuando existe una alta velocidad de recirculación y un volumen de reactor bajo. La Ec. (4-40) puede usarse para estimar la velocidad de flujo de recirculación $Q_R = RQ_e$ que se requiere para reducir el cambio de concentración en el reactor a cualquier valor predeterminado.

La unidad de recirculación a *escala comercial* puede operar con un cambio significativo de la concentración en el reactor (con un cociente de recirculación bajo a intermedio) o bien como reactor de tanque con agitación (con un alto cociente de recirculación). En este último caso, la Ec. (4-37) da la velocidad de producción Q_eC_e deseada. Nótese que la velocidad se evaluaría a la concentración C_e de la corriente de producto.

Cuando existe un cambio de concentración significativo, la Ec. (4-36) sigue siendo válida, pero resulta más simple usar la ecuación de reactor de flujo tubular basada en la velocidad de flujo del reactante A sin convertir. Esto equivale a la Ec. **(3-18*a*)**, obtenida para un reactor de flujo tubular con una alimentación parcialmente convertida. Esta cantidad $(F_A)_0$ representa la velocidad hipotética de alimentación de A correspondiente a A en la alimentación nueva más A en la recirculación, si no hubiera conversión en la corriente de recirculación. Si la corriente de recirculación estuviera totalmente sin conversión, la concentración de A sería la de la alimentación nueva. Considérese por simplicidad el caso especial en el que la velocidad volumétrica de flujo no es afectada por la reacción, de tal manera que $Q_e = Q_f$. Entonces,

$$F_{A_0} = Q_R C_{A_f} + Q_f C_{A_f} = C_{A_f}(Q_R + Q_f)$$

o bien, en términos de la relación de recirculación, $R = (Q_R/Q_f)$,

$$F_{A_0} = C_{A_f} Q_f (R+1) \qquad (4\text{-}41)$$

La Ec. **(3-18*a*)** se transforma en:

$$\frac{V}{Q_f} = -C_f(R+1)\int_{x_1}^{x_e} \frac{dx}{\mathbf{r}} \qquad (4\text{-}42)$$

[41] Para un reactor *diferencial* isotérmico operando a presión casi constante, Q. será casi igual a Q_f, incluso para una reacción gaseosa con cambio en el número de moles.

donde x_1 representa la conversión que entra al reactor y x, es la **conversión** en el efluente. El valor de x_1 (o C_1) es una función de relación de **recirculación.** En un problema de **diseño,** R casi siempre es un valor conocido, mientras que x_1 no se conoce. Para nuestro caso de $Q_f = Q_e$, resulta más fácil escribir la **Ec.** (4-42) en términos de concentraciones. En base a una alimentación sin convertir y eliminando el subíndice A ,

$$x = \frac{C_f - C}{C_f}$$

o bien

$$dx = -\frac{1}{C_f}\,dC$$

Con esta sustitución; la **Ec.** (4-42) se transforma en

$$\frac{V}{Q_f} = (R + 1)\int_{C_1}^{C_e} \frac{dC}{r} \tag{4-43}$$

La concentración de la alimentación mezclada, C_1, se obtiene mediante un balance de masa con respecto al punto de mezclado P en la Fig. 4-19. De esta forma,

$$(Q_R + Q_f)C_1 = Q_f C_f + Q_R C_e = Q_f(C_f + RC_e)$$

o

$$C_1 = \frac{Q_f(C_f + RC_e)}{RQ_f + Q_f} = \frac{C_f + RC_e}{R+1} \tag{4-44}$$

Las Ecs. (4-43) y (4-44) se pueden usar para calcular el volumen requerido para cambiar la concentración de A en la corriente de alimentación Q_f de C_{Af} a C_{Ae}.[42]

Nótese que, de acuerdo con la **Ec. (4-44),** cuando no hay recirculación, $C_1 = C_f$. Entonces, la **Ec.** (4-43) se reduce al balance de masa para una sola pasada en un reactor de flujo tapón. De esta forma, para Q constante, la forma integrada de la **Ec.** (3-14) es

$$\frac{V}{Q} = \int_{C_f}^{C_e} \frac{dC}{r}$$

Esto es idéntico a la **Ec.** (4-43) con $R = 0$. Cuando R es alta, la velocidad resulta constante y la **Ec.** (4-43) se reduce a

[42] Para un tratamiento más general del desarrollo de la **Ec.** (4-43) aplicable a reacciones gaseosas con cambios en las velocidades de flujo, consúltese Octave Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," 2a. Ed., John Wiley **& Sons,** Inc., New York, 1972.

$$\frac{V}{Q_f} = (R + 1)\frac{C_e - C_1}{r}$$

Introduciendo la Ec. (4-44) para C_1 se obtiene

$$\frac{V}{Q_f} = \left[\frac{R+1}{r}\right]\frac{C_e(R + 1) - (C_f + RC_e)}{R + 1} = \frac{C_e - C_f}{r}$$

El resultado es idéntico a la Ec. (3-5) para un reactor de tanque con agitación. Podemos decir que la Ec. (4-43) con la (4-44) es consistente con el comportamiento físico esperado para un reactor de flujo con recirculación en los dos extremos de la velocidad de recirculación.

PROBLEMAS

4-1. El óxido nitroso se descompone aproximadamente de acuerdo con una ecuación de segundo orden. La velocidad especifica de la reacción directa

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

es k = 977 cm³/(mol g)(s) a 895 °C. Calcule la fracción descompuesta a 1.0 y 10 s y a 10 min en un reactor a volumen constante. La velocidad de la reacción inversa es despreciable y la presión inicial, (100% N_2O) es de 1 atm.

4-2. La reacción de saponificación

$$NaOH\ (ac) + C_2H_5(CH_3CO) \rightarrow Na(CH_3CO)(ac) + C_2H_5OH\ (ac)$$

es de segundo orden e irreversible a conversiones bajas. Un reactor de laboratorio con buen mezclado se carga con una solución acuosa que contiene NaOH y acetato de etilo, ambos a concentraciones iniciales iguales 0.1 normales. Después de 15 min, la conversión del acetato de etilo es 18%.

Para una carga inicial que contiene NaOH y acetato de etilo en concentraciones iguales 0.2 normales, calcule el tiempo requerido para obtener una conversión del 30% en un reactor intermitente de tanque con agitación a escala comercial. ¿Qué volumen es necesario para producir 50 kg de acetato de sodio?

4-3. Se va a saponificar una solución acuosa de acetato de etilo con hidróxido de sodio. La concentración inicial del acetato de etilo es 5.0 g/L y la de la sosa cáustica es 0.10 normal. Los valores de la constante de velocidad de segundo orden, en L/(mol g)(min), son

$$k = \begin{cases} 23.5 & \text{a } 0\ °\text{C} \\ 92.4 & \text{a } 20\ °\text{C} \end{cases}$$

Esta reacción es esencialmente irreversible. Estime el tiempo requerido para saponificar 95% del éster a 40 °C.

4-4. Se ha mencionado que las reacciones gaseosas se llevan a cabo comercialmente con más efectividad en equipo continuo que en reactores por lotes. Considere el siguiente ejemplo.

Watson[43] ha estudiado el *cracking* (descomposición) térmico (no catalítico) de butenos a 1 atm en un reactor continuo. La ecuación de velocidad, determinada con sus datos experimentales es

$$\log k_1 = -\frac{60{,}000}{4.575T} + 15.27$$

donde k_1 = butenos descompuestos, moles g/(h)(L)(atm), y Testa en grados K. Si bien la alimentación consta de diferentes butenos y los productos varian desde el coque hasta el butadieno, la reacción irreversible puede considerarse como de primer orden, como sigue

$$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$$

Se desea descomponer butenos en un reactor de tipo intermitente, el cual operará a 1200 °F y estará equipado con una agitación eficiente.

La carga inicial del reactor constará de 1 mol lb de butenos y 10 moles lb de vapor de agua. Bajo estas condiciones, puede despreciarse el cambio en el numero de moles durante el curso de la reacción. (*a*) Determine el tiempo requerido para convertir el 30% de los butenos. (*b*) Determine el volumen requerido del reactor. (c) Suponga que la alimentación consta de 10 moles de vapor de agua por mol de hidrocarburo, pero que ahora la fracción de los hidrocarburos contiene 60 moles Qo de buteno y 40 moles Qo de butadieno. El butadieno puede dar lugar a dos reacciones: cracking y polimerización al dímero. Suponiendo que se conocen las velocidades de estas reacciones, describa un método para determinar la conversión de butenos y butadienos para un determinado tiempo de reacción.

4-5. La descomposición de la fosfina es irreversible y de primer orden a 650 °C,

$$4PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

Se ha reportado que la constante de velocidad (s^{-1}) es

$$\log k = -\frac{18{,}963}{T} + 2\log T + 12.130$$

donde T está en grados Kelvin. Un recipiente cerrado (volumen constante) contiene inicialmente fosfina a 1 atm de presión. ¿Cuál sera la presión después de 50, 100 y 500 s? La temperatura se mantiene a 650 °C.

4-6. Smith[44] ha estudiado la disociación en fase gaseosa del cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2, en cloro y dióxido de azufre, a 279.2 °C. Se usó el método de presión total para detectar el curso de la reacción. En condiciones de volumen constante, los resultados son como sigue:

t, min	3.4	15.7	28.1	41.1	54.5	68.3	82.4	96.3
p_t, mmHg	325	335	345	355	365	375	385	395

¿Qué orden de reacción sugieren estos datos? La conversión a tiempo infinito es 100%.

4-7. Hinselwood y Askey[45] han estudiado la descomposición térmica del éter dimetílico en fa-

[43] K. M. Watson, *Chem. Eng. Prog., 44, 229* (1948).
[44] D. F. Smith, *J. Am. Soc.*, 47, 1862 (1925).
[45] C. N. Hinshelwood y P. J. Askey, *Proc. Roy. Soc.* (London) **A115, 215** (1977).

se gaseosa, midiendo la presión en un recipiente de reacción a volumen constante. A 504 °C y una presión inicial de 312 mm Hg, se obtuvieron los siguientes datos:

t, s	390	777	1 195	3 155	∞
p_t, mmHg	408	488	562	779	931

Suponiendo que inicialmente sólo estaba presente el éter y que la reacción es

$$(CH_3)_2O \rightarrow CH, + H_2 + CO$$

determine la ecuación de velocidad de esta descomposición. ¿Cuál es el valor **numérico** de la velocidad específica de reacción a 504 °C?

4-8. Una reacción homogénea de primer orden en fase gaseosa, $A \rightarrow 3R$, se estudia primero en un reactor por lotes a presión constante. A una presión de 2 atm y, empezando con A puro, el volumen aumenta 75% en 15 min. Si la misma reacción se lleva a cabo en un reactor a volumen constante, y la presión inicial es 2 atm, ¿cuánto tiempo se necesitara para que la presión llegue a 3 atm?

4-9. Suponga que la mezcla inicial del Prob. 4-8 consta de 70 mol % de A y 30 mol % de helio (inerte) a una presión total de 2 atm. ¿Cuál sería el aumento de volumen después de 15 min en un reactor a presión constante?

4-10.[46] Una de las etapas en la producción de ácido propiónico, C_2H_5COOH, es la acidificación de una solución acuosa de la sal sódica, de acuerdo con la reacción

$$C_2H_5COONa + HCl \rightarrow C_2H_5COOH + NaCl$$

La velocidad de reacción puede representarse por medio de una ecuación reversible de segundo orden. Los datos de laboratorio sobre la velocidad de reacción se obtienen tomando muestras de 10 cm^3 de la solución reaccionante a diferentes intervalos de tiempo, y neutralizando el HCl que no ha reaccionado con NaOH 0.515 normal. La cantidad original de ácido se determina mediante una muestra tomada a tiempo cero. La temperatura es 50 °C, y las moles iniciales de HCl y C_2H_5COONa son iguales. Los datos son como sigue:

t, min	0	10	20	30	50	∞
NaOH requerido, cm^3	52.5	32.1	23.5	18.9	14.4	10.5

Determine el tamaño de un reactor intermitente con agitación para producir ácido propiónico a una velocidad promedio de 1000 lb/h. Se requieren veinte minutos para cargar el reactor y calentarlo a 50 °C, y 10 min para enfriarlo y extraer los productos. La conversión final debe ser 75% del propionato de sodio. La carga inicial del reactor contiene 256 lb de C_2H_5COONa y 97.5 lb de HCl por 100 gal. Suponga que la densidad de la mezcla reaccionante es 9.9 lb/gal y que permanece constante.

4-11. Tal como se señaló en la Sec. 2-2, el mecanismo de reacción de la descomposición del pentóxido de nitrógeno es complejo. Sin embargo, se puede obtener una ecuación de velocidad satisfactoria considerando las dos reacciones

[46] Tomado de W. F. Stevens, "An Undergraduate Course in Homogeneous Reaction Kinetics," presentado en la Cuarta Escuela de Verano para Profesores de Ingeniería Química, Pennsylvania State University, junio 27, 1955.

1. $2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$
2. $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$

La reacción 2 es rápida con respecto a la 1, por lo que se puede suponer que el dióxido de nitrógeno y el tetróxido de nitrógeno están en equilibrio. Por tanto, sólo es necesario considerar la reacción 1 desde el punto de vista cinético. Calcule la velocidad específica de reacción para esta descomposición (que es esencialmente irreversible) en base a los siguientes datos de presión total obtenidos[47] a 25 °C

t, min	0	20	40	60	80	100	120	140	160	∞
p_t, mmHg	268.7	293.0	302.2	311.0	318.9	325.9	332.3	338.8	344.4	473.0

Puede suponerse que inicialmente sólo está presente pentóxido de nitrógeno. La constante de equilibrio K_p para la disociación del tetróxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno a 25 °C es 97.5 mmHg.

4-12. La producción de disulfuro de carbono a partir del metano y azufre en forma de vapor, puede efectuarse homogéneamente o con un catalizador sólido. Además, algunos materiales sólidos actúan como veneno, retardando la reacción. Los siguientes datos se obtuvieron en un reactor continuo a temperatura constante de 625 °C y con una proporción inicial de reactantes de una mol de CH, y 2.0 moles de vapor de azufre (considerado como S_2). La primera serie de datos se obtuvieron con el reactor vacío (volumen efectivo 67.0 cm^3), mientras que la segunda serie se obtuvo después de empacar el reactor con un material granular (7 mallas) que reduce el volumen vacío a 35.2 cm^3. El material granular, en este caso, ¿actuó como catalizador o como veneno?

		Velocidad de alimentación, moles g/h		Velocidad de producción de	Conversión
Serie	Corrida	CH,	S_2	CS_2, moles g/h	del metano
1	1	0.417	0.834	0.0531	0.127
	2	0.238	0.476	0.039 1	0.164
	3	0.119	0.238	0.0312	0.262
2	1	0.119	0.238	0.0204	0.171
	2	0.178	0.357	0.0220	0.123

4-13. Se alimenta butadieno y vapor (0.5 mol de vapor/mol de butadieno) a un reactor de flujo tubular que opera a 1180 °F y una presión constante de 1 atm. El reactor no es catalítico. Considerando solamente la reacción de polimerización reversible al dímero, determine: (*a*) la longitud de un reactor de 4 plg de DI que se requiere para obtener una conversión del 40% del butadieno con una velocidad de alimentación total de 20 moles lb/h; y (b) la velocidad espacial, en litros por hora de gas alimentado (a 1180 °F y 1 atm) dividido por el volumen del reactor en litros, requerida para obtener una conversión del 40%.

La reacción de polimerización es de segundo orden y tiene una constante de velocidad específica dada por la siguiente ecuación:

[47] F. Daniels y E. H. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, *43*, *53* (1921).

$$\log k = -\frac{5\,470}{T} + 8.063$$

donde k es el C_4H_6 polimerizado, en moles $g/(L)(h)(atm^2)$, y T está en grados Kelvin. La reacción inversa (despolimerización) es de primer orden. A 1180 °F (911 K), la constante de equilibrio de la reacción es 1.27.

4-14. Una de las características especiales de la oxidación bacteriana es que las bacterias no sólo catalizan la oxidación de materiales carbonosos, sino que, ademas, los compuestos de carbono proporcionan "combustible" para el crecimiento de las bacterias. Considerese como ilustración un reactor de tanque con agitación que opera continuamente en estado estable y temperatura constante. La alimentación consiste en una solución acuosa de glucosa (el material carbonoso) que no contiene bacterias. La concentración de glucosa en la alimentación es C_{S_0} y su velocidad volumétrica de flujo de entrada al reactor es Q. La mezcla en el tanque contiene bacterias a una concentración C_B y la corriente de producto tiene una velocidad de flujo igual a Q. Esta corriente de producto contiene bacterias y glucosa en concentraciones C_B y C_S (ambas en mg/L).

Las dos principales reacciones (muy simplificadas) son:

$$(1)\quad C_6H_{12}O_6 + B \rightarrow nB + \text{productos inertes} \qquad (n > 1)$$

$$(2)\quad C_6H_{12}O_5 + O_2 \xrightarrow{B} H_2O + \text{Co,} + \text{productos inertes}$$

Se ha determinado que las ecuaciones de velocidad de Monod concuerdan con algunos tipos de oxidaciones bacterianas. En condiciones de un suministro adecuado de oxigeno, estas ecuaciones pueden escribirse para las reacciones 1 y 2 como sigue

$$R_x = \frac{\mu_m C_S}{K + C_S} C_B$$

$$R_S = \frac{1}{Y} \frac{\mu_m C_S}{K + C_S} C_B$$

R_x = velocidad de formación de bacterias (masa de células), mg/(L)(h)
R_S = velocidad total de desaparición de la glucosa (sustrato), mg/(L)(h)
R_x representa el crecimiento de bacterias de acuerdo a la reacción 1, mientras que R_S *es* la velocidad *total* de desaparición de glucosa para ambas reacciones.

Nótese que la reacción 2 es catalizada por las bacterias. El símbolo Y representa el rendimiento, esto es, la relación de velocidades de producción de bacterias a la velocidad total de consumo de glucosa. En la parte (*d*) se definen los demás slmbolos.

(a) Para una operación de estado estable, derive una relación entre Q/V (llamada velocidad de dilución, D) y la concentración C_S de glucosa en la corriente de producto.

(*b*) ¿Cómo se simplifica la relación de la parte (*a*) cuando C_S es muy alta con respecto a K, lo que corresponde a un gran exceso de glucosa en la corriente de alimentación?

(c) El resultado obtenido en la parte (*b*) proporciona una relación específica entre la velocidad de dilución D y la constante de velocidad (o las constantes de velocidad) en las ecuaciones de Monod. ¿Qué pasaría con las bacterias del reactor si la velocidad real de dilución se aumentara por encima del valor dado por esta relación específica, por ejemplo, mediante un aumento de la velocidad de flujo?

(*d*) En un caso particular se cuenta con los siguientes datos:

Q = 1.0 L/h
V = volumen del reactor de tanque con agitación = 4 L
μ_m = constante de velocidad en la ecuación de Monod = 0.5 h^{-1}
K_s = constante en la ecuación de velocidad de Monod = 15 mg/L
C_{S_0} = 80 mg/L = concentración de glucosa en la alimentación
Y = rendimiento (se supone constante) = 0.5

Calcule 1) la concentración de glucosa en la corriente de producto que sale del reactor; 2) la concentración de bacterias en la corriente de prodúcto que sale del reactor.

(e) Para las condiciones de la parte (*d*) ¿cuál sería la dilución máxima de velocidad que podría usarse y aún evitar el problema referido en la parte (c)?

4-15. Se planea descomponer térmicamente (cracking) una mezcla de butenos y vapor en un reactor de flujo tubular no catalítico a una temperatura constante de 1200 °F ya presión constante de 1 atm. Si bien la alimentación consta de diferentes butenos[48], y los productos varían de coque a butadieno, lavelocidad de la reacción puede representarse adecuadamente por un mecanismo de primer orden:

$$r_1 = \frac{\varepsilon}{\rho} k_1 p_4$$

$$\log k_1 = -\frac{60{,}000}{4.575T} + 15.27$$

La velocidad se determinó experimentalmente en un reactor empacado con cuarzo inerte y el reactor que se desea diseflar en este problema también estará empacado en la misma forma. Los datos y símbolos son:

r_1 = moles g butenos descompuestos/(gramos de pedacería de cuarzo/h)
ε = fracción de espacios vacíos = 0.40
ρ = densidad aparente del lecho empacado con pedacerla de cuarzo = 1100 g/L
p_4 = presión parcial de los butenos, atm
T = temperatura. K

La relación de vapor de agua a butenos que entra al reactor será de 10: 1 .O en base molar. Bajo estas condiciones, el cambio en el número de moles durante el curso de la reacción puede despreciarse.

(*a*) Determine la conversión en función del tamaño del reactor. Prepare ademas una gráfica de la conversión de butenos en función de dos abscisas: 1) *lb* de pedaceria de cuarzo/mol lb de alimentación de butenos por hora, cubriendo un intervalo de valores de 0 a 3000, y 2) velocidad espacial, definida como (pies³ de alimentación)/(h)(pies³ de volumen vacío) a 1200 °F. ¿Qué volumen total de reactor se requerirá para una conversión de 20% con una velocidad de alimentación de butenos de 5 moles lb/h?

(*b*) Supóngase que la alimentación consta de 10 moles de vapor por mol de hidrocarburos totales. La fracción de hidrocarburos es 60 mol % butenos y 40 mol % butadieno. Considérese que los butenos reaccionan como en la parte (*a*) y que el butadieno puede participar en dos reacciones, cracking y polimerización al dlmero. La velocidad para el cracking es

$$r_2 = \frac{\varepsilon}{\rho} k_2 p_4''$$

$$\log k_2 = -\frac{30\,000}{4.575T} + 7.241$$

[48] Véase *Chem. Eng. Prog.*, 44, 229 (1948).

donde r_2 es el butadieno descompuesto en el cracking, en moles g/(g de pedacería de cuarzo)(h), y p_4'' es la presión parcial del butadieno, en atmósferas; la velocidad de polimerización al dímero es

$$r_3 = \frac{\varepsilon}{\rho} k_3 (p_4'')^2$$

$$\log k_3 = -\frac{25\,000}{4.575T} + 8.063$$

donde r_3 es el butadieno polimerizado, en moles g/(g de pedacería de cuarzo)(h). Determine la conversión de butenos y la del butadieno en función de W/F desde 0 a 3000 lb de pedacería/(mol lb de alimentación por hora). Suponga que el número total de moles es constante; desprecie todas las reacciones excepto las mencionadas..

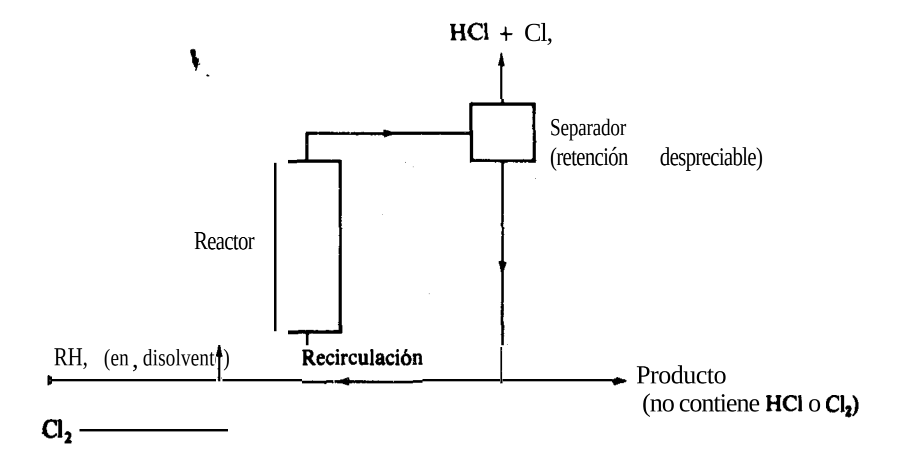
4-16. En un reactor de flujo tubular se obtienen los siguientes datos de conversión para la pirólisis gaseosa de acetona a 520 °C y 1 atmósfera. La reacción es

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2{=}C{=}O + CH_4$$

Velocidad de flujo, g/h	130.0	50.0	21.0	10.8
Conversión de acetona	0.05	0.13	0.24	0.35

El reactor tema 80 cm de longitud y un diámetro interior de 3.3 cm. ¿Qué ecuación de velocidad sugieren estos datos?

4-17. Una pequeña planta piloto para la fotocloración de hidrocarburos consta de un reactor ideal de flujo tubular que recibe radiación, y un sistema de recirculación, tal como se muestra en la figura. El HCl formado se separa en la parte superior del reactor, y la corriente líquida se recircula. El Cl_2 se disuelve en el hidrocarburo (que se representa por RH_3) antes de entrar al reactor. Se desea predecir el efecto que el tipo de operación del reactor tendrá sobre la relación $[RH_2Cl]/[RHCl_2]$ en la corriente de productos. Determine este cociente, en función de la conversión total del RH_3, para dos casos extremos; relación de reflujo (relación entre la velocidad de flujo de la recirculación y la velocidad de flujo de la corriente de productos) igual a cero e igual a infinito. La concentración de hidrocarburos en la alimentación del reactor es $[RH_3]_0$.



El hidrocarburo se disuelve en un disolvente inerte en el cual **también** se disuelve el Cl_2. Al reactor se alimenta un exceso **estequiométrico** de Cl_2. La unidad opera isotérmicamente, y el **HCl** producido permanece en **solución** hasta que llega al separador en la parte superior del reactor.

Trace curvas de $[RH_2Cl]/[RHCl_2]$ en función de la conversión para cada una de las condiciones y para los tres tipos de cinética. Las reacciones son

1. RH, + Cl, $\rightarrow RH_2Cl$ + **HCl**

2. RH_2Cl + Cl, $\rightarrow RHCl_2$ + HCI

Los tres tipos de **cinética** son como sigue:

(a) Primer orden (con constantes de velocidad iguales), por los que las velocidades de **producción,** en moles **g/(vol)(tiempo),** son

$$r_{RH,} = -k_1 C_{CR_3}$$

$$r_{RH_2Cl} = k_1 ('CR, - k_1 C_{RH_2Cl}$$

(*b*) Segundo orden (con constantes de velocidad iguales),

$$r_{RH_3} = -k_2 C_{RH_3} C_{Cl_2}$$

$$r_{RH_2Cl} = k_2 C_{RH_3} C_{Cl_2} - k_2 C_{RH_2Cl} C_{Cl_2}$$

(c) Mecanismo en cadena, para el cual las etapas ***elementales*** son

Znicfación

$$Cl, + h\nu \rightarrow 2Cl^* \qquad r = \phi\alpha I C_{Cl_2} = k_1 C_{Cl_2}$$

Propagación

$$Cl^* + RH, \xrightarrow{k_2} RH_2^* + HCI$$

$$RH; + Cl, \xrightarrow{k_3} RH_2Cl + Cl^*$$

$$Cl^* + RH_2Cl \xrightarrow{k_2} RHCl^* + HCI$$

$$RHCl^* + Cl, \xrightarrow{k_3} RHCl_2 + Cl^*$$

Terminación

$$RH_2^* \xrightarrow{k_6} \text{producto final}$$

$$RHCl^* \xrightarrow{k_6} \text{producto final}$$

Al resolver el problema para este caso, use la **hipótesis** del estado estacionario para los productos intermedios (los radicales libres Cl*, RH_2^* y $RHCl^*$), para obtener las ecuaciones de velocidad para r_{RH_3} y r_{RH_2Cl}, **análogas** a las ecuaciones de velocidad para los casos de primero y segundo ordenes. **Nótese** que la constante de velocidad para las etapas de **terminación** es por lo general mucho mas **pequeña** que para las etapas de propagación.

4-18. Reconsidere el Ej. 4-9 tomando en cuenta los productos de alto peso molecular. Suponga que la velocidad de formación de estos productos puede representarse por la dimerización de la **diamina:**

$$2H_2C = C\begin{matrix} (CH_2)_3CN \\ (CH_2)_3CN \end{matrix} \xrightarrow{k_3} \text{productos polímeros}$$

donde k_3 es una constante de velocidad de segundo orden. Para las mismas condiciones del Ej. 4-9 y una relación $k_1/k_3 = 2$, calcule la conversión de acrìlonitrilo a monoamina, a **diamina** y a productos polimeros, en función de la conversión total de acrilonitrilo.

4-19. Las siguientes constantes de velocidad corresponden a dos reacciones irreversibles:

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad k_1 = 0.25\ h^{-1}$$

$$B \xrightarrow{k_2} C \qquad k_2 = 0.13\ h^{-1}$$

Las reacciones son ambas de primer orden y se verifican a densidad constante en fase líquida. Considérese un caso en el que la corriente de alimentación contiene A a una concentración C_A = 4.0 mol lb/pie^3 y $C_B = C_C = 0$.

(a) Calcule el tiempo de residencia promedio (V/Q) para que reaccione la mitad de A en cada uno de los siguientes casos:

(i) Reactor ideal de flujo tapón
(ii) Reactor ideal de tanque con agitación.

(*b*) Calcule la concentración de B que sale del reactor en los dos casos de la parte *A*.

4-20. En un reactor de tanque con agitación que cuenta con un buen mezclado y que tiene un tiempo de residencia promedio de 33.6 s, se lleva a cabo una polimerización homogénea en fa-. se líquida. La concentración de monómero en la corriente de alimentación es 1 .O x 10^{-3} mol g/cm^3. Las reacciones de polimerización se efectúan por medio de un proceso de dos etapas:

1. Una reacción de iniciación que produce una forma activa del monómero, P_1. Esta reacción tiene una constante de velocidad k_i = 0.10 s^{-1}.
2. Reacciones de propagación, donde el monómero reacciona con polímeros sucesivos de forma P_n. Todas ellas son de segundo orden con la misma constante de velocidad, $k_p = 500$ cm^3/(mol g)(s).

(*a*) Considerando el contenido total de polímero de la corriente de salida, ¿cuál es la distribución de fracciones de peso de las moléculas de polímero desde P_1 hasta P_{10}? (b) Para el mismo reactor e iguales velocidades de flujo pero en el caso de otra reacción, la constante de velocidad de iniciación es la misma y la concentración de alimentación de monómero es nuevamente 1.0 x 10^{-3} mol g/cm^3. En este caso, la distribución de fracciones de peso de los polímeros en la corriente de salida es

Polímero	P_1	P_2	P_3	P_4	P_7	P_{10}	P_{20}
Fracción de peso	0.0180	0.0314	0.0409	0.0470	0.0546	0.0503	0.0250

¿Cuál es la constante de velocidad para las reacciones de propagación que indican estos datos?

421. Las siguientes reacciones irreversibles de primer orden se verifican a densidad constante:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$$k_1 = 0.15 \text{ min}^{-1} \qquad k_2 = 0.05 \text{ min}^{-1}$$

Este sistema reaccionante se va a estudiar en reactores de flujo continuo con una velocidad de flujo volumétrico de 5 pies³/min y una composición de la alimentación de $C_A = C_{A_0}$ y $C_B = C_C = 0$. ¿Cuál de los siguientes reactores es el preferible para una velocidad máxima de producción de *B?*

(n) Un tanque con agitación de volumen $V = 10$ pies³.
(*b*) Dos tanques con agitación en serie, cada uno con un volumen de 5 pies³.
(c) Dos tanques con agitación en paralelo, cada uno con un volumen de 5 pies³ y la corriente de alimentación dividida en partes iguales para los dos reactores.
(*d*) Un reactor de flujo tapón (ideal de flujo tubular) con un volumen de 10 pies³.

4-22. Se planea hidrolizar anhídrido acético en tres reactores de tanque con agitación operando en serie. La alimentación fluye al primer reactor ($V = 1$ L) a una velocidad de 400 cm³/min. El segundo y el tercer reactores tienen volúmenes de 2 y 1.5 L, respectivamente. La temperatura es 25 °C y en estas condiciones, la constante de velocidad irreversible y de primer orden es 0.158 min^{-1}. Use un método gráfico para calcular la fracción hidrolizada en el efluente del tercer reactor.

4-23. En el Prob. 4-22 supóngase que el primer reactor opera a 10 °C, el segundo a 40 °C y el tercero a 25 °C. Las constantes de velocidad adicionales son 0.0567 min^{-1} (a 10 "C) y 0.380 min^{-1} (a 40 °C). Determine la fracción hidrolizada en el efluente del tercer reactor.

4-24. Se va a clorar benceno en fase líquida en un reactor de tipo marmita operado en el estado estable. Tanto la adición de benceno líquido como la extracción de los productos líquidos y el cloruro de hidrógeno gaseoso se llevan acabo en forma continua. El cloro gaseoso se burbujea continuamente en la mezcla reaccionante líquida en el reactor. Se puede suponer que la velocidad de reacción es suficientemente rápida como para que no exista cloro sin reaccionar en los productos. Además, las concentraciones de cloro y HCI en la mezcla reaccionante son pequenas. La densidad de la mezcla líquida puede considerarse constante.

A la temperatura constante de operación de 55 °C las reacciones significativas son las tres de sustitución que producen mono, di y triclorobenceno. Cada reacción es de segundo orden e irreversible. Las reacciones son:

1. $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5Cl + HCl$

2. $C_6H_5Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_6H_4Cl_2 + HCl$

3. $C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_3Cl_3 + HCl$

Ya se indicó en el Cap. 2 que a 55 °C, las relaciones entre las constantes de velocidad son:

$$\frac{k_1}{k_2} = 8.0$$

$$\frac{k_2}{k_3} = 30$$

Bajo las condiciones de operación propuestas, la composición del producto líquido será constante para todas las corridas. Se obtendrán productos diferentes para diferentes rela-

ciones de benceno y cloro alimentados al reactor. Calcule la composición del producto líquido para el caso de una alimentación de 1.4 moles de cloro/mol de benceno.

4-25. Reconsidere el Prob. 4-24 para el caso donde, en lugar de un solo reactor, se emplee un sistema de dos ($V_1 = V_2$). La corriente líquida entra al primer reactor (como benceno puro), fluye del primero al segundo, y finalmente el producto' se obtiene del segundo reactor. El cloruro de hidrógeno gaseoso se extrae de los dos reactores. Grafique la composición de productos en función de las moles de cloro total añadido por mol de benceno. Cubra un intervalo de esta última variable desde 0 hasta 2.5. A cada reactor se alimenta la mitad del cloro total.

4-26. Las reacciones irreversibles sucesivas

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

son de primer orden. Se llevan a cabo en una serie de reactores de tanque con agitación idénticos que operan a la misma temperatura y a densidad constante. Obtenga una expresión para el número de reactores necesarios para dar concentración máxima de B en el efluente, en términos del tiempo de residencia promedio total y las constantes de velocidad. La corriente de alimentación no contiene B o C. ¿Cuál es la relación C_B/C_{A_0} para el caso específico donde $k_2 = 0.1\ h^{-1}$, $k_1 = 0.05\ h^{-1}$ y un tiempo de residencia de 1.5 h para 6 reactores? ¿Cuál es el valor máximo de C_B/C_{A_0} y el correspondiente número de reactores?

4-27. En un reactor de tanque con agitación de volumen V se lleva a cabo una reacción a densidad constante. La reacción es de primer orden e irreversible, con una constante de velocidad k_1. La velocidad de alimentación volumétrica es Q. Bajo estas condiciones, la conversión en la corriente de producto es x [dada por la Ec. (4-17)].

(*a*) Si se recircula la mitad de la corriente de producto y la velocidad de la alimentación complementaria se reduce a $Q/2$, ¿cuál será la nueva conversión en la corriente de producto? ¿Cuál será la variación de la velocidad de formación de producto? ¿Cuál será la variación de la velocidad de formación de producto? (*b*) Si se recircula la mitad de la corriente de producto y se mantiene la velocidad de alimentación igual a Q, ¿cuáles serán los efectos en la conversión y en la velocidad de producción?

4-28. Se dispone de dos tanques con agitación, de volúmenes V_1 y 2 V_1, para llevar a cabo una reacción irreversible de primer orden a densidad y temperatura constantes. Si la velocidad de flujo de la corriente de alimentación es Q, ¿cuál de los siguientes sistemas daría una mayor velocidad de formación de producto?

(a) Operación paralela de los dos reactores, con tiempos de residencia promedio iguales.
(b) Operación paralela con tiempos de residencia promedio diferentes.
(c) Operación en serie con la corriente de alimentación entrando al reactor de mayor volumen.
(*d*) Operación en serie con la corriente de alimentación entrando al reactor de menor volumen.

4-29. Repita el Ej. 4-14 del texto con la modificación de que el efluente del primer reactor sea la alimentación del segundo. El segundo reactor originalmente contiene 10 L de una solución de anhídrido de concentración 0.50 x 10^{-4} mol g/cm^3. Los productos se retiraran del reactot 2, a una velocidad constante de 2 L/min, La temperatura en los dos reactores será de 40 °C, y en todas las otras condiciones serán las mismas que en el Ej. 4-14.

(*a*) Determine la concentración de anhídrido en la solución que sale del segundo reactor, a partir del tiempo cero hasta que se alcancen las condiciones de estado estable. (*b*) Suponga que el reactor dos esta originalmente vacío y que su capacidad es de 10 L. Después que se llena, el producto se saca a una velocidad de 2L/min. ¿Cuál será la concentración de la solución inicial de anhídrido que sale del reactor?

4-30. Se va a preparar acetato de etilo en un reactor de 110 gal. El reactor contiene originalmente 100 gal de una solución de composición igual a 20% en peso de etanol y 35% en peso de ácido acético. Su densidad es de 8.7 lb/gal; suponga que este valor permanece constante para todas las composiciones. El reactor se calienta y se mantiene a 100 °C. El etanol puro se adiciona a una velocidad de 2 gpm (17.4 lb/min). La solución se extrae a la misma velocidad volumétrica. A este nivel, los datos de velocidad son

$$r = kC_H C_{OH} \qquad k = 4.76 \times 10^{-4}\ \text{L/(mol g(min)}$$

$$r' = k'C_E C_W \qquad k' = 1.63 \times 10^{-4}\ \text{L/(mol g)(min)}$$

donde *H, OH, W* y *E* se refieren al ácido, alcohol, agua y éster. Las concentraciones se expresan en moles g por litro.

Determine la concentración de éster en la corriente de producto para valores de tiempo de 0 a 1 h. ¿Cuál es el porcentaje de conversión de la cantidad total de etanol añadido? Suponga que no se vaporiza agua en el reactor:

4-31. Se va a saponificar acetato de etilo añadiendo una solución de hidróxido de sodio 0.05 normal en forma continua, a un recipiente que contiene acetato de etilo. El reactor está inicialmente cargado con 100 gal de una solución acuosa que contiene 10 g/L de acetato de etilo. La solución de hidróxido de sodio se añade a una velocidad de 1.0 gpm hasta que se alcanza la cantidad estequiométrica. La reacción es relativamente rápida e irreversible, la velocidad específica de la reacción es de 92 L/(mol g)(min) a 20 °C. Suponga que el contenido del recipiente está bien mezclado, y determine la concentración del acetato que no reacciona, en función del tiempo. ¿En qué momento su concentración será máxima?

4-32. El isopreno [CH, = C(CH$_3$)CH = CH,], puede producirse a partir de isobutileno y formaldehído. Las principales reacciones son

1. $HCHO + CH_2{=}C(CH_3)CH_3 \rightarrow CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2OH$
 3-metil, 3-buteno, 1-ol

2. $H_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2OH \rightarrow CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2 + H_2O$

3. $HCHO + HCHO \rightarrow CH_3{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H$

4. $2CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2OH + HCHO \rightarrow [CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2O]_2CH_2 + H_2O$

La tercera y cuarta reacciones forman subproductos indeseables, formiato de metilo y residuos pesados (productos de alto peso molecular). La primera reacción no requiere catalizador pero debe verificarse a presiones altas (2000 lb/plg^{2}abs) y a unos 200 "C. La segunda reacción, que es la formación de isopreno, puede lograrse a 1 atm de presión (a unos 300 "C) en fase vapor usando un catalizador sólido. Esta segunda etapa es relativamente simple y se haría después de la primera en un equipo separado. Esta segunda reacción no se verifica en ninguna condición sin catalizador. Todas las reacciones son irreversibles.

Considérese el diseño de un reactor para la primera reacción, que es homogénea. No es aconsejable usar una unidad de tipo tanque debido a las altas presiones. Se propone usar un reactor de recirculación de "circuito cerrado" (véase la Fig. 1.7*e*). Comercialmente, el reactor operaría en estado estable con alimentación y descarga continuas y a una velocidad de recirculación ajustable.

(*a*) Para obtener los datos cinéticos para el diseño, se usa un modelo a escala de laboratorio. El DI del tubo es 0.5 plg y el volumen total del circuito cerrado es 200 cm^3. La mayor parte de los datos se obtienen con este reactor operado por lotes (sin alimentación ni descarga). Ade-

mas, la bomba se opera a altas velocidades, velocidad de circulación = 5 L/min, de tal manera que el sistema reaccionante esté completamente mezclado en cualquier instante. Inicialmente, el volumen del sistema está lleno por completo con los reactantes a temperatura ambiente (en estas condiciones, la velocidad de reacción es despreciable). La corriente se inicia operando la bomba y suministrando el Dowtherm condensable a la cámara, en la que están localizados el reactor y la bomba (de tipo de rotor con coraza). Esto eleva la temperatura a 200 °C con gran rapidez. Se extrae material para mantener la presión a 2000 lb/plg^2abs, pero el volumen total extraído es pequeño en comparación con los 200 cm^3. Después se extraen periódicamente micromuestras de la mezcla reaccionante para su análisis cromatográfíco. La mezcla reaccionante es completamente miscible cualquiera que sea su composición.

1. A partir de estos datos, desarrolle una ecuación de velocidad adecuada para la primera etapa. Despréciense las reacciones secundarias 3 y 4. Esta suposición es bastante realista, pues los datos se obtienen con relaciones iniciales isobutileno-formaldehído bastante altas. Además, el cambio de volumen causado por la reacción es insignificante.
2. Después de obtener los datos por lotes, el reactor se opera con flujo continuo con recirculación. Las velocidades de alimentación y de producto son constantes e iguales a 1.0 cm^3/min, la velocidad de recirculación se mantiene a 5 L/min y la corriente de alimentación sólo contiene isobutileno y formaldehido con una proporción molar (isobutileno/HCHO) de 10. ¿Qué conversión de HCHO es de esperarse en la corriente de producto del reactor operado de esta manera?
3. El tiempo ***promedio de residencia*** del fluido en el reactor en la parte (2) es 200/1.O = 200 min. ¿Es de esperarse que la conversión en (2) sea igual a la correspondiente a un tiempo de ***reacción*** de 200 min en la operación por lotes de la parte 1?

Los datos de conversión (de HCHO) en función del tiempo en los experimentos por lotes son:

t, min	60	90	120	180	300	400
conversión*	0.100	0.147	0.188	0.270	0.409	0.506

4-33. La descomposición fotoquímica de la acetona (en fase gaseosa) ha sido estudiada en un reactor con recirculación.[49] Aunque la secuencia de la reacción es compleja, la reacción total a 97 °C y 870 mmHg puede expresarse en forma aproximada de la siguiente manera:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CO + C_2H_6$$

Las condiciones de operación usadas son como sigue (con referencia a la nomenclatura de la Sec. 4-9 y de la Fig. 4-20):

$$Q = 3.33 \times 10^{-4}\ m^3/s$$

$$V_T = 5.50 \times 10^{-3}\ m^3$$

$$V = 62.6 \times 10^{-6}\ m^3$$

* Determinada en base al análisis de contenido de HCHO en las muestras.

[49] A. E. Cassano, T. Matsurra y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem, Fundam., 7, 655* (1968).

El curso de la reacción se detectó analizando el contenido de CO y C_2H_6 en muestras gaseosas muy pequeñas. En una corrida, para la que la concentración inicial de acetona, C_{A_0}, era 5.7 x 10^{-3} mol k/m³, los resultados fueron:

t, h*	1.25	2.25	3.25	4.25
$C_{C_2H_6}$, mol k/m³	2.0 x 10^{-5}	6.5 x 10^{-5}	8.5 x 10^{-5}	11.8 x 10^{-5}

Los datos de corridas a diferentes concentraciones iniciales produjeron los siguientes resultados, expresados en términos de conversión de acetona, x_A:

Tiempo t, h	Conversión inicial de acetona, C_{A_0} x 10^{-3} mol k/m³			
	4.62	1.99	1.33	1.21
	Conversión de acetona, $100x_A$, %			
1.0	0.60	1.00	1.10	1.15
2.0	1.10	1.15	2.00	2.05
3.0	1.70	1.55	3.00	3.10
4.0	2.20	3.35	3.90	4.00
5.0	2.60	4.30	5.00	5.20

(*a*) Calcule los valores de conversión ***por pasada*** por el reactor. ¿Opera este sistema como reactor ***diferencial?***

(b) Usando la hipótesis del estado estacionario y con algunas suposiciones acerca del mecanismo de reacción, se puede obtener la siguiente expresión de velocidad para la fotodescomposición de acetona:

$$r = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

¿Cómo se comparan estos datos con la forma linearizada de la ecuación de velocidad derivada?

4-34. Una reacción irreversible de primer orden $A \rightarrow B$ se estudia en un reactor de flujo con recirculación (Fig. 4-19). Derive una ecuación para el volumen del reactor en términos de la conversión en la corriente efluente, la constante de velocidad k y la relación de recirculación, ***R.*** Las velocidades volumétricas de flujo de la alimentación y el efluente son iguales ($Q_f = Q_e$). La velocidad volumétrica de recirculación es $Q_R = RQ_e$. La alimentación nueva no contiene el producto ***(B).***

* Tiempos corregidos para un periodo de inducción de 1.75 h.

5

REACTORES NO ISOTERMICOS

En la operación de reactores de flujo tubular o por lotes es muy común encontrar temperaturas no uniformes. Además, los reactores de tanque con flujo continuo suelen operar a niveles de temperatura diferentes a la temperatura de la alimentación o de los alrededores. La temperatura puede variarse deliberadamente (por intercambio de calor con los alrededores) para lograr velocidades de reacción o selectividades máximas. Sin embargo, es más frecuente que las variaciones de temperatura se originen debido a que el calor de reacción inherente es importante y el intercambio de calor con los alrededores está limitado. Cuando el intercambio de calor es insignificante, se produce una operación adiabática. Los grandes reactores comerciales tienen mayor tendencia a aproximarse a la operación adiabática que a las condiciones isotérmicas, excepto en unos pocos casos, tales como los procesos de isomerización, donde el calor de reacción es insignificante. El diseño de reactores no isotérmicos suele requerir la resolución simultánea de un balance de energía con las ecuaciones de conservación de la masa desarrolladas en el Cap. 3. La forma general de la ecuación de energía se discute en la Sec. 5-1. Después se ofrecen ilustraciones del procedimiento de diseño para reactores de tanque y de flujo tubular en las Secs. 5-2 a 5-4. En todos los casos se supone comportamiento ideal: ya sea reactores de tanque con buena agitación o de flujo tapón. Cuando sólo se verifica una reacción, los resultados deseados son la conversión y la temperatura en función del tiempo o del volumen de reactor. Cuando se trata de reacciones múltiples, la selectividad es tan importante como la conversión. Ambos objetivos se ilustran en los Ejs. 5-1 a 5-3.

Los estados estables múltiples en reactores de flujo continuo en tanques con agitación se discuten en la Sec. 5-5. El estado estable que se logra en cada caso depende del estado inicial. De esta forma, la Sec. 5-5 esta muy relacionada con el comportamiento dinámico durante el arranque, tema que se trata en el estudio de los reactores semicontinuos en la Sec. 5-6. Finalmente, las temperaturas óptimas en los reactores se discuten en la última parte del capítulo, Sec. 5-7. El problema de la temperatura óptima en reactores de flujo tubular para reacciones exotérmicas reversibles es de interés especial debido a que existe un perfil no uniforme.

Como introducción al efecto de las variaciones de la temperatura, resulta instructivo considerar el comportamiento cuantitativo de los reactores adiabáticos de flujo. Estos reactores se analizan de manera simple, pues el balance de energía puede resolverse, sin necesidad de introducir el balance de masa, para obtener una relación entre la temperatura y la conversión. Esto elimina la necesidad de usar el procedimiento por etapas de la operación no adiabática y no isotérmica. Por lo general, el intercambio de calor con los alrededores, más que cambiar por completo, modifica los efectos de la temperatura en los reactores adiabáticos. Por consiguiente, los resultad& para condiciones adiabáticas proporcionan un enfoque muy útil de los efectos de la temperatura. La Fig. 5-1 ilustra la resolución de la ecuación de energía para reacciones endo y exotérmicas. Estas líneas casi rectas[1] expresan el hecho de que, para una operación adiabática, todo el calor de reacción se refleja en un cambio de temperatura de la mezcla reaccionante.

Considérese ahora una sola reacción irreversible, primero en un reactor de flujo tubular. A medida que la conversión aumenfa con la longitud del reactor, la temperatura también aumenta (para una reacción exotérmica), tal como lo indica la linea de la Fig. 5-1. Puesto que la velocidad es una función de la temperatura y de la conversión, la naturaleza del perfil de temperaturas dependerá tanto de la energía de activación como del orden de la reacción. En la Fig. 5-2*a* se muestran los perfiles típicos de velocidad, conversión y temperatura para una reacción exotérmica. Nótese que la velocidad primero aumenta debido a la elevación de temperatura y después pasa por un máximo. La velocidad tiende a cero a medida que la conversión tiende a 100%,

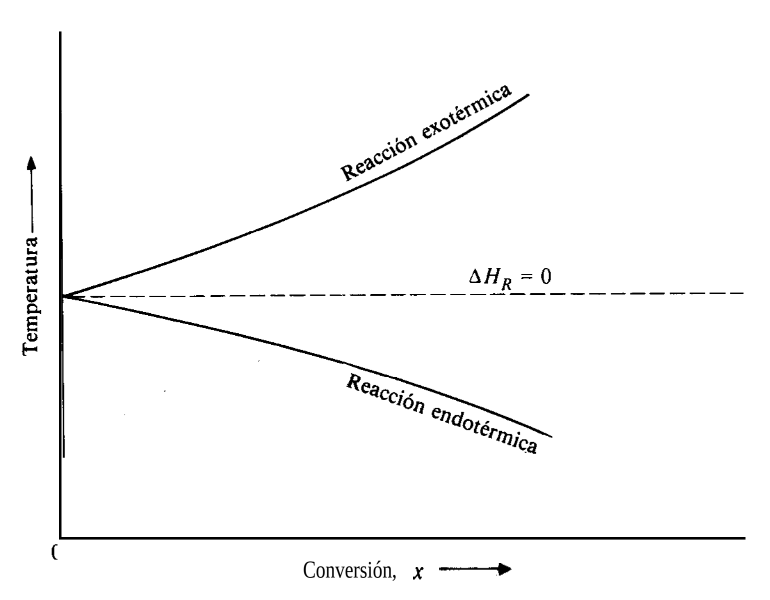
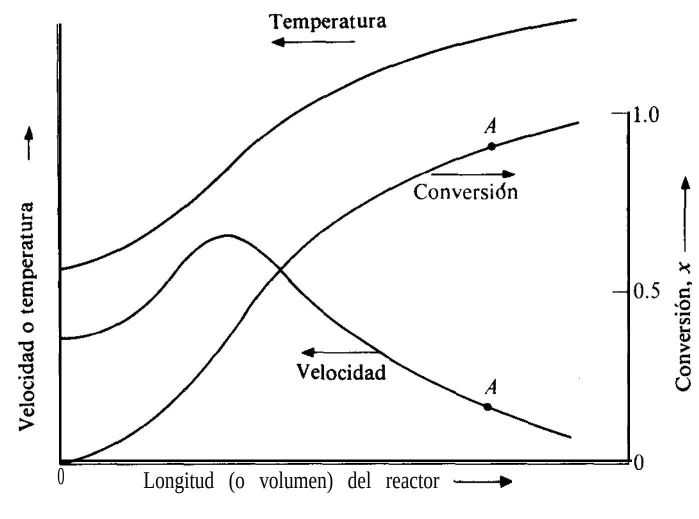
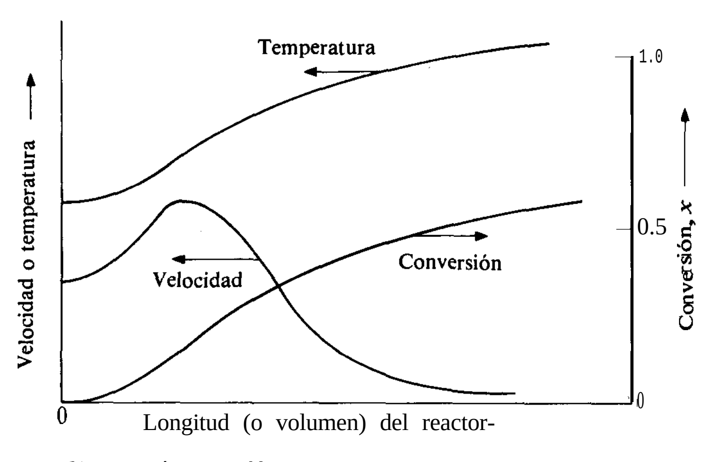


Fig. 5-1 Temperatura en función de la conversión para reactores adiabáticos.

[1] Serían exactamente rectas si el calor específico de la mezcla reaccionante y el calor de reacción fueran independientes de la temperatura y la composición [tal como se muestra en la Sec. 5-3, Ec. (5-17)].



(*a*) Reacción irreversible



(b) Reacción reversible

Fig. 5-2 Perfiles de velocidad, temperatura y conversión para reacciones exotérmicas en reactores adiabáticos de flujo.

pues la concentración del reactante está disminuyendo a cero. Sin embargo, el volumen requerido para una conversión dada sera menor para una operación no isotérmica que para un reactor isotérmico. Considérese ahora un reactor de tanque con agitación. La temperatura y la composición serán uniformes en toda la extensión del recipiente, lo que significa que el comportamiento de dicho reactor puede representarse por medio de un punto en los perfiles de la Fig. 5-2. Supóngase que la conversión deseada es alta, correspondiendo por ejemplo, al punto *A*. La figura muestra que el reactor de tanque con agitación operaría a una velocidad constante más

baja que en cualquier punto (excepto en la salida) de un reactor de flujo tubular. El volumen requerido para una unidad de tanque con agitación sería más grande. Las temperaturas permisibles para cualquier tipo pueden estar limitadas por reacciones secundarias indeseables u otros factores. En estos casos, el diseño efectivo depende de una'extracción adecuada de la energía.

Los perfiles de una reacción exotérmica reversible en un reactor adiabático serían iguales a los de la Fig. 5-2*a* con algunas diferencias. La conversión ***máxima*** (de equilibrio) está limitada a menos del 100% y disminuye a temperaturas más elevadas. La velocidad inversa se vuelve cada vez más importante a medida que se eleva la temperatura, por lo que un incremento de la temperatura y de la longitud del reactor disminuye notablemente la velocidad directa neta. Las curvas de la Fig. 5-2*b* ilustran los perfiles para el caso en el que se tiende al equilibrio a la salida del reactor.

Para reacciones endotérmicas en reactores tubulares adiabaticos, la velocidad disminuye con la longitud del reactor, debido tanto a la desaparición del reactante como a la caída de temperatura. Esto resulta en un perfil de velocidad notoriamente decreciente y en un perfil de conversión de crecimiento convexo, tal como lo muestra la Fig. 5-3. La conversión en un reactor no isotérmico será inferior a la de una operación isotérmica. La adición de energía para reducir la caída de temperatura a lo largo del reactor aumentará la conversión. Si la reacción es reversible, la adición de energía proporciona la ventaja adicional de incrementar la conversión máxima (de equilibrio). Un ejemplo práctico es la deshidrogenación de butenos a butadieno. Se requieren temperaturas elevadas para que la conversión sea suficientemente alta y resulte en una operación económica. Además, las altas temperaturas son la única forma de que la velocidad de reacción sea suficiente y tienda a la conversión de

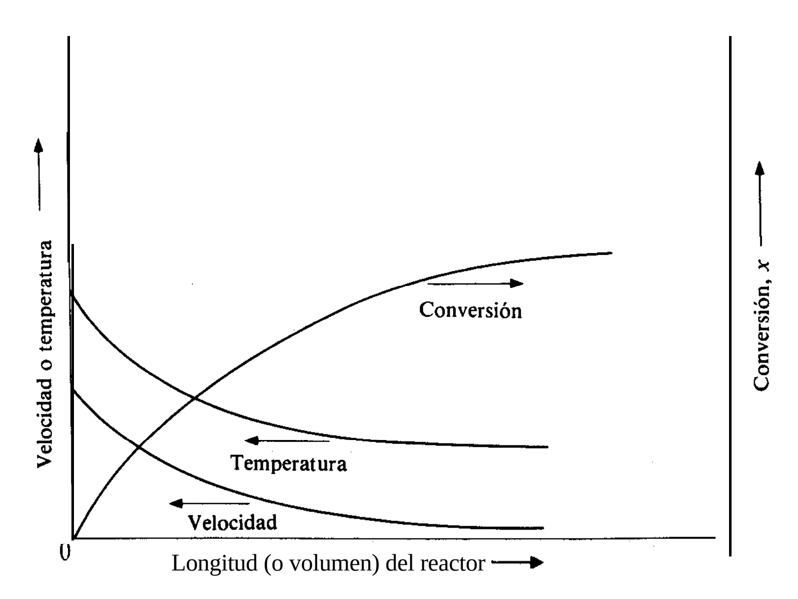


Fig. **5-3** Perfiles de velocidad, temperatura y conversión para reacciones endotérmicas en reactores adiabaticos de flujo

equilibrio en un reactor de volumen razonable. La energía puede adicionarse de varias maneras: añadiendo un diluyente de alta temperatura (por ejemplo vapor) a la alimentación para absorber el calor de reacción, circulando un fluido caliente a través de la chaqueta que rodea al reactor, por medio de una reacción exotérmica simultanea en la que participen los reactantes u otros compuestos, o con calentadores entre las secciones del reactor.

En la parte final de la Sec. 5-4 se resumen los efectos de la operación no isotérmica sobre la selectividad en sistemas de reacciones múltiples.

5-1 Ecuaciones de conservación de la energía

En el Cap. 3 se estudió el balance de masa de una especie en forma general, que se expresa mediante la Ec. (3-1). Se puede escribir un enunciado verbal similar para la conservación de la energía en:

Los reactores:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Energía en las corrien-}\\ \text{tes de entrada al ele-}\\ \text{mento de volumen}\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}\text{energía en las corrien-}\\ \text{tes que salen del ele-}\\ \text{mento de volumen}\end{matrix}\right\}_t + \left\{\begin{matrix}\text{energía transferida de}\\ \text{los alrededores al ele-}\\ \text{mento de volumen}\end{matrix}\right\}_t$$

$$= \left\{\begin{matrix}\text{acumulación de ener-}\\ \text{gía en el elemento de}\\ \text{volumen}\end{matrix}\right\}_t \qquad (5\text{-}1)$$

Este es un enunciado de la primera ley de la termodinámica, escrito de tal manera que sea aplicable a las condiciones de operación de flujo o por lotes. Como en el Cap. 3, el elemento de volumen es el volumen de mayor magnitud dentro del cual la variación de cualquier propiedad sea despreciable.

En un proceso por *lotes*, la Ec. (5-1) se reduce a

$$\left\{\begin{matrix}\text{Energía transferida de}\\ \text{los alrededores al ele-}\\ \text{mento de volumen}\end{matrix}\right\}_t = \left\{\begin{matrix}\text{acumulación de ener-}\\ \text{gía en el elemento de}\\ \text{volumen}\end{matrix}\right\}_t \qquad (5\text{-}2)$$

En los reactores químicos, el intercambio de energía con los alrededores suele deberse exclusivamente al calor, Q. Entonces, para un intervalo de tiempo dt, donde el calor transferido es dQ, la Ec. (5-2) se transforma en[2]

$$dQ = dU$$

donde U es la energía interna de la mezcla reaccionante. La diferencia entre la variación de energía y la variación de entalpía de un sistema suele ser poco importante

[2] En la termodinámica, la primera ley para un proceso por lotes se expresa como $\Delta U = Q - W$. Cuando W-O, Q = ΔU. Por ejemplo, véase "lntroduction to Chemical Engineering Thermodynamics," por J. M. Smith y H. G. Van Ness, 3a. Ed., Pág. 25, McGraw-Hill Company, New York, 1975.

en los reactores. Esto significa que, para los reactores por lotes, la ecuación anterior puede escribirse como

$$dQ = dH \tag{5-3}$$

donde dQ y dH se refieren a cantidades en un incremento de tiempo dt.

En los reactores de flujo, la energía de las corrientes incluyen las contribuciones de la energía cinética y la energía potencial además de la entalpía. Sin embargo, casi siempre sucede que, al verificarse las reacciones, estas contribuciones son poco importantes. Entonces, para la operación de ***estado estable*** de un reactor de flujo, la Ec. (5-1) se convierte en

$$H'_f - H'_e + Q' = 0 \tag{5-4}$$[3]

donde H' y Q' se refieren a las ***velocidades*** de transferencia de energía y los subíndices f y e designan la alimentación y el efluente para el elemento de volumen del reactor. Para un reactor de tanque, el elemento de volumen es la totalidad del volumen del reactor, mientras que para una unidad de flujo tubular, se debe usar un volumen diferencial (véanse las Secs. 3-3 y 3-4).

Para reactores semicontinuos, los cuatro términos de la Ec. (5-1) pueden ser importantes. Si se desprecian tanto la energía potencial y la cinética como cualquier energía transferida en forma de trabajo, el balance de energía para un tiempo dt es

$$(H'_f - H'_e)\, dt + dQ = dH \tag{5-5}$$

En este caso, com en la Ec. (5-3), dQ y dH se refieren a ***cantidades*** de energía más que a velocidades de transferencia. Al escribir la Ec. (5-5), se ha supuesto que la acumulación de energía en la reacción es igual a la acumulación de entalpía, ΔH, tal como se hizo en el caso de la Ec. (5-3) para reactores intermitentes.

Las Ecs. (5-3), (5-4) y (5-5) son las expresiones iniciales para el tratamiento de los efectos caloríficos en reactores no isotérmicos que operen en procesos por lotes, de flujo continuo o semicontinuos. En las siguientes secciones se usarán estas expresiones, junto con los balances de masa, para calcular el funcicinamiento de reactores (temperatura, conversiones, selectividad en función del volumen de reactor o tiempo).

5-2 Reactores por lotes de tanque con agitación

Las Ecs. (3-7) [o la Ec. (3-8) para volumen constante] y (5-3) son las ecuaciones de conservación de la masa y la energía aplicables a la operación intermitente de reactores de tanque con agitación. Para que la ecuación de energía sea útil, es necesario que el cambio de entalpía dH se exprese en términos de la temperatura y la velocidad

---

[3] La primera ley de la termodinámica para un proceso de estado estable se escribe $(H + E.P. + E.C.)_e - (H + E.P. + E.C.)_f = Q' - W'$ Los términos E.P. y E.C. se refieren a la energía potencial y a la energía cinética. Cuando $W' \to 0$, $\Delta(E.P.) \to 0$ y $\Delta(E.C.) \to 0$, esta expresión es igual a la Ec. (5-4).

de reacción (o conversión). Esto consiste básicamente en un procedimiento **termodinámico.** Supóngase que la masa total y el calor específico a presión constante de la mezcla reaccionante sean *m,* y c_p. En un incremento de tiempo *dt,* la mezcla sufre un cambio de temperatura dT y una variación de composición que está determinada por el grado de verificación de la reacción. Deseamos evaluar el cambio de entalpía en este incremento de tiempo. Puesto que la entalpía es una propiedad de estado, se puede usar cualquier secuencia de estados para determinar dH, sin importar cuál sea el proceso (trayectoria) seguido. Es muy posible que se cuente con datos de calores de reacción bastante precisos a la temperatura de referencia, $T_r = 298$ K. Por consiguiente, la trayectoria preferible se basará en la reacción a T_r y consistirá en las tres siguientes **etapas:**

1. Se enfría la mezcla reaccionante a presión constante desde T hasta T_r. El cambio de entalpía es

$$AH, = m, \int c_p\, dT \approx m_t c_p(T_r - T)$$

La segunda igualdad requiere que c_p sea independiente de la temperatura. Además, c_p es el calor específico de la composición de la mezcla al tiempo t.

2. Se verifica la reacción a T_r . El grado de reacción será $(\mathbf{r}V)dt$ moles por unidad de tiempo, donde r es la velocidad mola1 de desaparición del reactante (el mismo reactante usado para formular el balance de masa). Si *AH,* es el calor mola1 de reacción a T_r, el cambio de entalpía para este proceso a temperatura y presión constantes es

$$dH_2 = \Delta H_R(\mathbf{r}V)\, dt$$

3. Se calienta la mezcla reaccionante desde T_r hasta $T + dT$, que es la temperatura al final del incremento de tiempo. Para esta tercera etapa:

$$\Delta H_3 \approx m_t c_p(T + dT - T_r)$$

La variación de entalpía requerida es la suma de *AH,,* dH_2 y *AH,.* Si despreciamos las variaciones de c_p con la composición, así como con la temperatura, la suma es

$$dH = m_t c_p\, dT + \Delta H_R(\mathbf{r}V)\, dt \tag{5-6}$$

El intercambio de calor con los alrededores puede expresarse en términos de un coeficiente total de transferencia de calor, h_0, de la temperatura del medio circundante[4] T_s y del área de transferencia, A_h. De esta forma, la cantidad de energía transferida al reactor en el tiempo *dt es*

$$dQ = h_o A_h(T_s - T)\, dt \tag{5-7}$$

[4] Por ejemplo, la temperatura en los serpentines internos de enfriamiento (o calentamiento) o en la chaqueta que rodea al reactor.

Finalmente, sustituimos las Ecs. (5-6) y (5-7) en la (5-3) para obtener la ecuación de energía en términos de la temperatura y de la velocidad de desaparición del reactante:

$$h_o A_h(T_s - T) = \Delta H_R(\mathbf{r}V) + m_t c_p \frac{dT}{dt} \tag{5-8}$$

Se han hecho muchas suposiciones concernientes a c_p y a la relación entre dH y DU, que resultaron en la obtención de la Ec. (5-8). Sin embargo, los errores que se introducen casi siempre son insignificantes con respecto a las incertidumbres de la velocidad de reacción y de los otros términos.

La Ec. (5-8) junto con el balance de masa, así como una expresión para la velocidad de reacción, casi siempre son suficientes para calcular la composición y la temperatura de la mezcla reaccionante en función del tiempo. Por lo general se requiere una solución numérica por pasos de las dos ecuaciones diferenciales, debido al efecto exponencial de la temperatura sobre la velocidad de reacclón.

El balance de energía puede expresarse en términos de la conversión combinando el balance de masa, Ec. (3-7),[5] con la Ec. (5-8) para eliminar **r**:

$$h_o A_h(T_s - T) = \Delta H_R(V_0 C_{A0})\frac{dx_A}{dt} + m_t c_p \frac{dT}{dt} \tag{5-9}$$

donde x_A es la conversión del reactante A. Esta forma representa una ventaja para las operaciones adiabáticas. Por tanto, cuando $dQ = 0$, la Ec. (5-9) se reduce a una forma independiente del tiempo:

$$m_t c_p\, dT = -\Delta H_R(V_0 C_{A0})\, dx_A \tag{5-10}$$

Si se supone nuevamente que c_p es independiente de la temperatura y la composición, la Ec. (5-10) puede integrarse de inmediato para obtener una relación entre la temperatura y la conversión:

$$T - T_0 = -\frac{\Delta H_R(V_0 C_{A0})}{m_t c_p}(x - 0) \tag{5-11}$$

donde T_0 es la temperatura inicial en el reactor y $x_i = 0$. Nótese que ($V_0 C_{A_0}$) corresponde a las moles iniciales del reactante A. Para una operación adiabática, la Ec. (5-11) elimina la necesidad de una resolución simultánea por pasos de los balances de masa y de energía. En el siguiente ejemplo se ilustran los cálculos de diseño tanto adiabáticos como no'adiabáticos.

Ejemplo 5-1. En un estudio de la producción de aceites secantes por medio de la descomposición de aceite de ricino acetilado, Grummitt y Fleming[6] correla-

[5] El signo negativo de la Ec. (3-7) desaparece cuando $\mathbf{r}_A$ es la velocidad de *desaparición* del reactante A.

[6] *Ind. Eng. Chem,, 37, 485* (1945).

cionaron los datos de descomposición en base a una reacción de primer orden representada como

Aceite de ricino acetilado(*l*) → CH,COOH(g) + aceite secante(f)

$r = kC$

donde r es la velocidad de descomposición, en gramos de ácido acético producida por minuto por mililitro, y C es la concentración de ácido acético, en gramos por mililitro, equivalente al aceite de ricino acetilado. Los datos obtenidos en el intervalo de temperatura de 295 a 340 °C indicaban una energía de activación de 44 500 cal/mol g, en concordancia con la siguiente expresión para la constante de velocidad específica de la reacción, *k*:

$$\ln k = \frac{-44{,}500}{R_g T} + 35.2$$

donde *T* esta en grados Kelvin.

Si un reactor por lotes contiene inicialmente 227 kg de aceite de ricino acetilado a 340 °C (densidad 0.90) y la operación es adiabática, trace las curvas de conversión (fracción del aceite acetilado que se descompone) y de temperatura en función del tiempo. Se estima que el efecto calorífico endotérmico de esta reacción es 62 760 J/mol de vapor de ácido acético. El aceite acetilado que se carga al reactor contiene 0.156 kg del equivalente de ácido acético por kg de aceite, esto es, la descomposición total de 1 kg del aceite produciría 0.156 kg de ácido acético. Suponga que el calor específico de la mezcla reaccionante líquida es constante e igual a 2.51 x 10^3 J/(kg)(K). Suponga también que el vapor de ácido acético que se forma sale del reactor a la temperatura de la mezcla reaccionante.

SOLUCIÓN: El balance de masa, suponiendo que no hay cambios de volumen durante el curso de la reacción, es la Ec. (3-8):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{C_0} r$$

o

$$\frac{dt}{dx} = \frac{C_0}{r} \qquad \text{(A)}$$

donde C_0 y r se miden en términos de ácido acético equivalente.[7] La relación concentración-conversión es

$$c = C_0(1 - x)$$

[7] Las velocidades de reacción usadas en las ecuaciones de conservación de la masa o la energía pueden expresarse en masas o en moles. Este es el primer ejemplo en el que hemos usado masa. Claro está que las ecuaciones de conservación deben ser consistentes. Si r en la Ec. (3-8) se expresa en masa, la concentración también debe expresarse en masa.

Si reemplazamos r con la ecuación de velocidad expresada en términos de la conversión y la temperatura, la Ec. (A) se transforma en

$$\frac{dt}{dx} = \frac{C_0}{(k/60)C_0(1 - x)}$$

$$\frac{dt}{dx} = f(T, x) = \frac{60}{[\exp(35.2 - 44500/R_g T)](1 - x)} \qquad \text{(B)}$$

Puesto que el reactor opera adiabáticamente, se puede aplicar la Ec. (5-11). Si tomamos 1 kg de aceite como base, las *moles* iniciales de ácido acético equivalente son $V_0 C_{A_0} = 0.156/60$. Sustituyendo números en la Ec. (5-11) se obtiene

$$T - T_0 = -\frac{62\ 760}{2.51 \times 10^3}\left(\frac{0.156/60}{10^{-3}}\right)(x - 0) \qquad \text{(C)}$$

o bien

$$T = T_0 - 65x = (340 + 273) - 65x \qquad \text{(D)}$$

La parte derecha de la Ec. (B) puede ya expresarse en términos de x exclusivamente, sustituyendo la temperatura por la Ec. (D). De esta forma, la Ec. (B) puede resolverse en forma numérica usando, por ejemplo, el procedimiento de Runge-Kutta descrito en los Ejs. 4-7 y 4-15. Las ecuaciones de trabajo para este problema de una variable dependiente son:

$$k_0 = (\Delta x) f(x_n, T_{x_n})$$

$$k_1 = (\Delta x) f\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}, T_{(x_n + \Delta x/2)}\right)$$

$$k_2 = (\Delta x) f\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}, T_{(x_n + \Delta x/2)}\right)$$

$$k_3 = (\Delta x) f(x_n + \Delta x, T_{(x_n + \Delta x)})$$

$$t_{n+1} = t_n + \tfrac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3)$$

donde las Ecs. (B) y (D) nos dan $f(T, x)$ y n representan el número de incrementos de Ax.

Para el primer incremento se selecciona Ax = 0.1. Puesto que x = 0 cuando $t = 0$, la Ec. (D) da $T = T_0 = 613$ K. Entonces, de la Ec. (B),

$$f(x_0, T_{x_0}) = f(0{,}613°) = \frac{60}{\left\{\exp\left[35.2 - \dfrac{44500}{1.98(613)}\right]\right\}(1 - 0)} = 259 \text{ s}$$

Los valores de k son

$$(k_0) = 0.1\ f(0, 613°) = 0.1\ (259) = 25.9\ s$$
$$k_1 = 0.1\ f(0 + 0.1/2, T_{0+0.1/2})$$
$$= 0.1\ f(0.05, 610°)^{8} = 0.1(327) = 32.7\ s$$
$$k_2 = 0.1\ f(0 + 0.1/2, T_{0+0.1/2}) = 32.7\ s$$
$$k_3 = 0.1\ f(0 + 0.1, T_{0.1}) = f(0.1, 606.5°) = 42.7\ s$$

Y

$$t_1 = t_0 + \tfrac{1}{6}(25.9 + 2(32.7 + 2(32.7) + (42.7)$$
$$= 0 + 33 = 33\ s$$

Los resultados para los siguientes incrementos se muestran en la Tabla 5-1 y la Fig. 5-4.

Las curvas de temperatura y conversión en función del tiempo muestran la necesidad de suministrar energía (en forma de calor) a esta reacción altamente endotérmica cuando se desean conversiones altas. En este caso, sin un suministro de energía, la temperatura disminuye tan rápidamente que la reacción de hecho se suspende al llegar a una conversión del 50%. Si en lugar de operarse adiabáticamente, se añadiera al 'reactor un flujo constante de energía de Q' = 52 700 J/s, el balance de energía, de acuerdo con las Ecs. (5-9) y (5-7) sería

$$m_t c_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H_R (V_0 C_{A0}) \frac{dx_A}{dt} + \frac{dQ}{dt}$$

0 numéricamente,

$$227(2.51 \times 10^3)\frac{dT}{dt} = -62760\left(\frac{0.156/60}{10^{-3}}\right)227\frac{dx}{dt} + Q'$$

Integrando desde x = 0, $T = T_0$ cuando $t = 0$, esta expresión se transforma en

$$T = T_0 + 1.75 \times 10^{-6} Q'(t - 0) - 65(x - 0) \qquad (D')$$

Tabla 5-1

Conversión	T, K	t, s
0	613	0
0.10	606	33
0.20	600	78
0.30	594	162
0.40	587	307

[8] La temperatura de 610 K se obtiene de la Ec. (D) con $x = 0.10/2$.

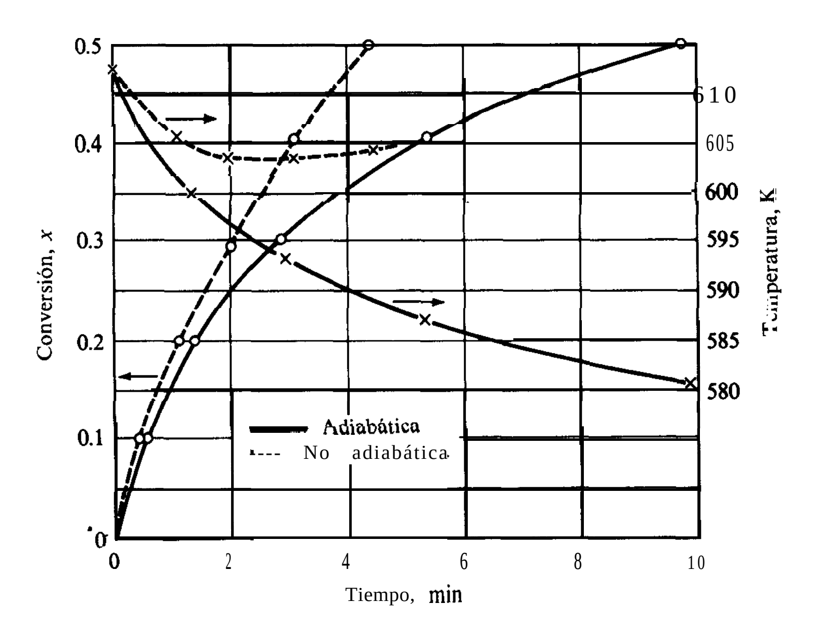


Fig. 5-4 Temperatura y conversión en función del tiempo.

La Ec. (B) sigue siendo aplicable para este caso no adiabático y puede integrarse numéricamente. Sin embargo, se debe usar la Ec. (D') para determinar la temperatura. Las ecuaciones de trabajo para el método de Runge-Kutta son:

$$k_0 = (\Delta x) f(x_n, T_{x_n, t_n})$$

$$k_1 = (\Delta x) f\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}, T_{x_n + \Delta x/2, t_n + k_0/2}\right)$$

$$k_2 = (\Delta x) f\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}, T_{x_n + \Delta x/2, t_n + k_1/2}\right)$$

$$k_3 = (\Delta x) f(x_n + \Delta x, T_{x_n + \Delta x, t_n + k_2})$$

Los subíndices de T indican los valores de x y t para usarse en la Ec. (D') que sirve para evaluar la temperatura.

Las temperaturas y tiempos obtenidos con estos cálculos numéricos para diversas conversiones se dan en la Tabla 5-2 y se muestran en la Fig. 5-4. La comparación de los resultados de la operación adiabática y la no adiabática demuestran la ventaja de adicionar calor. Por ejemplo, se obtiene una conversión de 30% en una tercera parte del tiempo cuando se añaden 52 700 J/s (3000 Btu/min) continuamente al reactor.

Tabla 5-2

	No adiabática		Adiabática	
Conversión	T, K	t, s	‘F, K	t, s
0.0	613	0	613	0
0.10	609	27	606	33
0.20	606	65	600	78
0.30	604	115	594	162
0.40	603	177	587	307
0.50	604	251	580	570

5-3 Reactores de flujo tubular

Puesto que en los reactores de flujo tubular se requiere un elemento diferencial de volumen, resulta apropiado escribir la Ec. (5-4) como

$$dQ' = dH' \tag{5-12}$$

donde las diferenciales se refieren a la variación en un elemento de volumen en vez de un elemento de tiempo como en la Ec. (5-3). Es decir, dH' es la variación de *flujo* de energía entre las corrientes que salen y entran con respecto al elemento de volumen, y dQ' ***es*** la ***velocidad*** de transferencia de energía en el elemento diferencial de volumen.[9] La diferencia de entalpía se debe nuevamente al cambio de temperatura dT y a la variación de composición asociada con la reacción. Por tanto, se puede aplicar el procedimiento usado en la Sec. 5-2 y así obtener una expresión para dH. Si F_t es la velocidad ***total*** de flujo mola1 en el reactor y c_p es la capacidad calorífica molal (que se supone constante) de la mezcla reaccionante,

$$dH' = F_t c_p \, dT + \Delta H_R(\mathbf{r} \, dV) \tag{5-13}$$

donde $\mathbf{r}dV$ son las moles de reactante que ***desaparecen*** por unidad de tiempo en el volumen de reactor dV, y ***AH,*** corresponde al calor mola1 de reacción.

Si la velocidad de transferencia de calor puede expresarse en términos de un coeficiente total h_o y la temperatura del medio circundante, T_s,

$$dQ' = h_o(T_s - T) \, dA_h \tag{5-14}$$

Aquí, dA_h es el área efectiva de transferencia de calor en el elemento de volumen.

Sustituyendo las Ecs. (5-13) y (5-14) en la (5-12) se obtiene

[9] Para reactores no ideales (en los que no se justifica la suposición de flujo tapón) las contribuciones de la dispersión axial a la energía que entra y sale del reactor pueden ser importantes. Este es un efecto bastante significativo en las reacciones catalíticas heterogéneas que se estudian en el Cap. 13. En este capitulo seguiremos suponiendo que se trata de un reactor de flujo tapón sin mezclado axial y sin grandes gradientes radiales.

$$h_o(T_s - T)\, dA_h = \Delta H_R(\mathbf{r}\, dV) + F_t c_p\, dT \tag{5-15}$$

Esta ecuación de energía puede expresarse en términos de la conversión usando el balance de masa, Ec. (3-17), para eliminar la velocidad. El resultado es:

$$h_o(T_s - T)\, dA_h = \Delta H_R F\, dx + F_t c_p\, dT \tag{5-16}$$

En cualquiera de los dos términos de la parte derecha de las Ecs. (5-15) y (5-16) pueden usarse unidades de masa o molales, siempre y cuando sean consistentes. Hemos decidido expresar F (velocidad molal de alimentación del reactante) y F_t en unidades molales.

Para una operación adiabática con c_p constante, la Ec. (5-16) Se reduce a una forma de fácil integración no basada en el volumen del reactor. Si a $V = 0$, $T = T_f$ y $x = 0$, el resultado es

$$T - T_f = -\frac{\Delta H_R}{c_p}\left(\frac{F}{F_t}\right)(x - 0) \tag{5-17}$$

Nótese que la relación F (en moles)/F_t (en moles) es igual a la fracción mol de reactante en la alimentación (cuando x = 0 en la alimentación).

La resolución simultánea de la Ec. (5-15), el balance de masa [Ec. (3-17)] y la ecuación de velocidad establece la temperatura y la composición en función del volumen de reactor. Para una operación adiabática, no es necesario resolver simultáneamente los balances diferenciales de masa y energía. Se puede usar la Ec. (5-17) en la ecuación de velocidad para eliminar la temperatura como variable. De esta forma, esta ecuacion de velocidad modificada puede introducirse en el balance de masa para obtener una sola ecuación diferencial (véase el Prob. 5-3). Para el caso de condiciones no adiabáticas, los cálculos son iguales que para los reactores intermitentes (Ej. 5-1), excepto que el volumen de reactor reemplaza al tiempo como variable independiente. No repetiremos este procedimiento para una sola reacción; en cambio, ilustraremos el tratamiento de sistemas de reacciones múltiples. El aspecto más importante es el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos (selectividad) en la corriente efluente. El Ej. 5-2 se basa en un reactor no isotérmico en el que se verifican dos reacciones *paralelas.*[10] La reacción deseada es la que tiene mayor energía de activación. Después de este ejemplo se considera un caso de reacciones *consecutivas* con diferentes energías de activación.

Ejemplo 5-2. Se planea diseñar una planta piloto para la producción de cloruro de alilo. Los reactantes constan de 4 moles de propileno/mol de cloro y entran al reactor a 392 °F. La unidad será un tubo vertical de 2 plg de DI. Si la velocidad de la alimentación combinada es 0.85 mol lb/h, determine la conversión a cloruro de alilo en función de la longitud del tubo. Se puede suponer que la presión es constante e igual a 29.4 lb/plg²abs.

[10] C. F. Froment y cok., *AIChE* J. 23, 93 (1977), ha analizado datos cinéticos y de selectividad para una serie de reacciones muy importantes, la desintegración térmica de hidrocarburos ligeros.

Los reactantes se precalentarán a 392 °F por separado y se mezclarán a la entrada del reactor. A esta temperatura baja, los problemas de explosiones durante el mezclado no son serios. El reactor estará enchaquetado con etilenglicol a ebullición, para que la temperatura en el interior de la pared sea constante e igual a 392 °F. El coeficiente de transferencia de calor en el interior es 5.0 Btu/(h)(pie^2)(°F).

Datos adicionales y notas. El desarrollo básico del proceso para el cloruro de alilo ha sido reportado por Groll y Hearne[11] y Fairbairn, Cheney y Cherniavsky.[12] Se encontró que las tres reacciones principales son la formación del cloruro de alilo.

1. $Cl_2 + C_3H_6 \rightarrow CH_2 = CH - CH_2Cl + HCl$

la reacción de adición paralela que produce 1,2-dicloropropano,

2. $Cl_2 + C_3H_6 \rightarrow CH_2Cl - CHCl - CH_3$

y la cloración consecutiva del cloruro de alilo para dar 1,3-dicloro-1-propeno

3. $Cl_2 + CH_2 = CH - CH_2Cl \rightarrow CHCl = CH - CH_2Cl + HCl$

Para simplificar el tratamiento cinético del problema, se considerarán únicamente las dos primeras reacciones. En la Tabla 5-3 se muestran los calores de reacción. Se puede suponer que las capacidades caloríficas molares C_p son constantes e iguales a los valores de la Tabla 5-4.

No se ha publicado información sobre la velocidad de la reacción, aun cuando se sabe que la segunda reacción tiene lugar a temperaturas tan bajas como 212 °F mientras que la reacción 1 tiene una velocidad insignificante a menos de 392 °F. A medida que la temperatura aumenta a más de 392 °F la velocidad de la reacción de la Ec. 1 aumenta rápidamente, hasta que a 932 °F es varias veces más veloz que la de la reacción 2. A partir de esta información general y de algunos datos publicados sobre el efecto del tiempo de residencia y la temperatura sobre la conversión, se han propuesto las siguientes ecuaciones de velocidad.

$$r_1 = 206\,000 e^{-27{,}200/R_g T} p_{C_3H_6}\, p_{Cl_2}, \quad (T, °R)$$

$$r_2 = 11.7 e^{-6{,}860/R_g T} p_{C_3H_6}\, p_{Cl_2}, \quad (T, °R)$$

Tabla 5-3

ΔH Btu/mol lb	298 K
Reacción 1	−48,000
Reacción 2	−79,200

[11] H. P. A. Groll y G. Hearne, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1530 (1939).
[12] A. W. Fairbairn, H. A. Cheney y A. J. Cherniavsky, *Chem. Eng. Progr.*, *43, 280* (1947).

Tabla 5-4

Componente	c_p Btu/(mol lb)(°R)
Propileno (g)	25.3
Cloro (g)	8.6
Cloruro de hidrógeno (g)	1.2
Cloruro de alilo (g)	28.0
1,2-dicloropropano (g)	30.7

donde r_1 y r_2 están en moles libras de Cl, convertido por hora por pie cúbico, T está en grados Rankine y la presión parcial p en atmósferas.

SOLUCIÓN: Puesto que habrá transferencia de calor de los gases de la reacción a la chaqueta de glicol, la temperatura en el reactor dependerá de la longitud z, y los cálculos de diseño deberán efectuarse mediante una integración escalonada de las ecuaciones de velocidad y de energía. Se puede escribir un balance de masa para cada reacción. En este problema es conveniente definir la conversión como moles de cloro reaccionado por mol libras de alimentación *total*. Si esta conversión es $(x_t)_1$ para la reacción 1 y $(x_t)_2$ para la reacción 2, las ecuaciones de balance de masa, Ec. (3-17) son:

$$\mathbf{r}_1\, dV = F_t\, d(x_t)_1 \tag{A}$$

$$\mathbf{r}_2\, dV = F_t\, d(x_t)_2 \tag{B}$$

donde F_t es la velocidad *molal* total de alimentación.

El balance de energía apropiado corresponde a la Ec. (5-15).

$$h_o(T_s - T)\, dA_h = (\mathbf{r}_1\, \Delta H_{R_1} + \mathbf{r}_2\, \Delta H_{R_2})\, dV + F_t c_p\, dT$$

Si z es la longitud del reactor y d su diámetro,

$$dV = \frac{\pi d^2}{4}\, dz$$

$$dA_h = \pi d\, dz$$

Usando estas relaciones en la expresión anterior se obtiene

$$(F_t c_p)\, dT = \pi d\, h_0(T_s - T)\, dz - (\mathbf{r}_1\, \Delta H_{R_1} + \mathbf{r}_2\, \Delta H_{R_2})\left(\frac{\pi d^2}{4}\right)$$

o bien,

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi d\, h_0(T_s - T) - (\mathbf{r}_1\, \Delta H_{R_1} + \mathbf{r}_2\, \Delta H_{R_2})\,\dfrac{\pi d^2}{4}}{(F_t c_p)} \tag{C}$$

Las Ecs. (A) a (C) y las expresiones para las velocidades $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ pueden resolverse numéricamente para obtener $(x_t)_1$ y $(x_t)_2$ y T en función de la longitud del reactor z. Para lograr esto, primero se expresan las Ecs. (A) y (B) en términos de z:

$$\frac{d(x_t)_1}{dz} = \frac{\pi d^2}{4F_t}\mathbf{r}_1 \tag{D}$$

$$\frac{d(x_t)_2}{dz} = \frac{\pi d^2}{4F_t}\mathbf{r}_2 \tag{E}$$

Además, es necesario reescribir las ecuaciones de $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ en términos de $(x_t)_1$ y $(x_t)_2$ y T. Si entran al reactor 4 moles de propileno por mol de cloro, las moles de cada componente en una posición axial donde las conversiones corresponden a $(x_t)_1$ y $(x_t)_2$ son:

$$\begin{aligned}
\text{Cloro}^{13} &= 1 - 5(x_t)_1 - 5(x_t)_2\\
\text{Propileno} &= 4 - 5(x_t)_1 - 5(x_t)_2\\
\text{Cloruro de alilo} &= 5(x_t)_1\\
\text{Dicloropropano} &= 5(x_t)_2\\
\text{Cloruro de hidrógeno} &= 5(x_t)_1\\
\text{Moles totales} &= 5[1 - (x_t)_2]
\end{aligned}$$

Suponiendo que todos los componentes se comportan como gases ideales a p_t = 29.4 lb/plg² abs, las presiones parciales de cloro y propileno (en atmósferas) están dadas por

$$p_{C_3H_6} = \frac{29.4}{14.7}\left[\frac{4 - 5(x_t)_1 - 5(x_t)_2}{5[1 - (x_t)_2]}\right] = 2\,\frac{0.8 - (x_t)_1 - (x_t)_2}{1 - (x_t)_2}$$

$$p_{Cl} = \frac{29.4}{14.7}\left[\frac{1 - 5(x_t)_1 - 5(x_t)_2}{5[1 - (x_t)_2]}\right] = 2\,\frac{0.2 - (x_t)_1 - (x_t)_2}{1 - (x_t)_2}$$

Estas expresiones pueden sustituirse en las ecuaciones de velocidad establecidas para relacionar las velocidades con las temperaturas. Los resultados son

$$\mathbf{r}_1 = 824\,000e^{-13\,700/T}\,\frac{[0.8 - (x_t)_1 - (x_t)_2][0.2 - (x_t)_1 - (x_t)_2]}{[1 - (x_t)_2]^2} \tag{F}$$

$$\mathbf{r}_2 = 46\ 8e^{-3\,460/T}\,\frac{[0.8 - (x_t)_1 - (x_t)_2][0.2 - (x_t)_1 - (x_t)_2]}{[1 - (x_t)_2]^2} \tag{G}$$

[13] El coeficiente 5 aparece en estas ecuaciones debido a que x_t es la conversión basada sobre una mol de alimentación *total.* Nótese que el valor máximo para la suma de $(x_t)_1$ y $(x_t)_2$ es 0.2, ya que esto corresponde a la conversión completa de cloro, ya sea a dicloropropano o a cloruro de alilo.

Sustituyendo $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ por las Ecs. (F) y (G), permite expresar las Ecs. (C), (D) y (E) en términos de tres variables dependientes, T, $(x_1)_t$ y $(x_2)_t$ y la variable independiente z.

Se dan los valores de d, h_o, T_s, AH,, y AH,. Los calores de reacción no varían en forma significativa con la temperatura. Suponiendo gases ideales, el término $(F_t c_p)$ de la Ec. (C) está dado por

$$(F_t c_p) = \sum F_i c_{p_i}$$

En un punto en el que las conversiones sean $(x_t)_1$ y $(x_t)_2$,

$$(F_t c_p) = \underbrace{F_t[0.2 - (x_t)_1 - (x_t)_2]c_{p_{Cl_2}}}_{\text{cloro}} + \underbrace{F_t[0.8 - (x_t)_1 - (x_t)_2]c_{p_{C_3H_6}}}_{\text{propileno}}$$

Por ejemplo, a la entrada del reactor, $(x_t)_1 = (x_t)_2 = 0$, por lo que

$$(F_t c_p) = 0.85(0.2)(8.6) + 0.85(0.8)(25.3)$$
$$= 18.5 \text{ Btu/(h)(°F)}$$

Estos resultados' establecen los valores numéricos de todos los coeficientes en las Ecs. (C), (D) Y (E).

El procedimiento numérico es algo diferente al usado en los Ejs. 4-7, 4-15 y 5-1, pues es necesario resolver tres ecuaciones diferenciales en serie que contienen tres variables dependientes. Usaremos primero el método de Euler modificado para obtener resultados aproximados del primer incremento. Al hacer esto se describen claramente los aspectos físicos del problema y el método de resolución. Después, se presentan los resultados más precisos con el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

Método de Euler modificado. Primero se escriben las Ecs. (C), (D) y (E) en forma de incrementos:

$$F_t \; c_p \; \text{AT} = \left[\pi d \; h_o(T_s - T)_{,,} - \mathbf{r}_1(\Delta H_{R_1} + \mathbf{r}_2 \Delta H_{R_2})\frac{\pi d^2}{4}\right](\text{Az}) \qquad (\text{C}')^{14}$$

$$\Delta(x_t)_1 = \bar{\mathbf{r}}_1 \frac{\pi d^2}{4F_{\cdot t}}(\text{Az}) \qquad (\text{D}')$$

$$\Delta(x_t)_2 = \bar{\mathbf{r}}_2 \frac{\pi d^2}{4F_{\cdot t}}(\text{Az}) \qquad (\text{E}')$$

[14] Puesto que se conoce la temperatura interior de la pared, se puede evaluar la transferencia de calor con los alrededores en base a $h_o(T_s - T)_{prom}\pi d$ Az, donde h_o es el coeficiente interior de película y T_s es la temperatura de la superficie inferior. En este caso no se necesita el coeficiente total U.

El procedimiento de solución será como sigue:

1. A partir del conocimiento de la conversión inicial $[(x_t)_1 = 0$ y $(x_t)_2 = 0]$ y de la temperatura (200 "C), pueden calcularse las velocidades $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ a la entrada del reactor.
2. Se toma en seguida un incremento de la longitud del reactor en forma arbitraria. Entre más pequeño sea este incremento, más precisa será la solución (requiriéndose más tiempo para los cálculos).
3. Para la Az escogida, se pueden obtener los primeros valores estimados de la conversión que tiene lugar dentro del incremento, aplicando las Ecs. (D') y (E'). Para hacer esto, es conveniente suponer que los valores promedio de las velocidades $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ son iguales a los primeros valores ya calculados en el paso 1.
4. El cambio de temperaturas, AT, en el incremento, puede determinarse a partir de la Ec. (C'). Para hacer este cálculo es necesario estimar el promedio de las diferencias de temperatura $(T_s - T)_{prom}$ en el incremento, para evaluar el término de pérdida de calor. Una vez que se ha calculado AT, puede corroborarse la estimación de $(T_s - T)_{prom}$. Por tanto, para evaluar AT se requiere un cálculo por tanteos.
5. A partir de la conversión y de la temperatura al final del primer incremento, en la misma forma que las determinaciones hechas en los pasos 3 y 4, se calcula la velocidad de reacción en este punto del reactor. Luego pueden repetirse los pasos 3 y 4 empleando valores para $\bar{\mathbf{r}}_1$ y $\bar{\mathbf{r}}_2$ basados en los promedios aritméticos de los valores de las velocidades al principio y al final del incremento. Esto, a su vez, dará valores más precisos de la conversión y de la temperatura al final del primer incremento y permite una tercera estimación de los valores promedio de las velocidades. Si este tercer valor estimado concuerda con el segundo, se escoge el siguiente incremento en la longitud del reactor y se repite el procedimiento.

Los cálculos acordes con estos pasos son:

Puso 1. Las velocidades de la reacción a la entrada del reactor están dadas por las Ecs. (E) y (F), con $T = (200 + 273)(1.8) = 852$ °R y $(x_t)_1 = (x_t)_2 = 0$:

$$\mathbf{r}_1 = 824\ 000_e^{-16.1}(0.16) = 0.135 \text{ mol lb/(h)(pie}^3)$$
$$\mathbf{r}_2 = 46.8_e^{-4.06}(0.16) = 0.129 \text{ mol lb/(h)(pie}^3)$$

Puso 2. Se selecciona un incremento de longitud del reactor, Az = 4.0 pies.

Puso 3. Suponiendo que las velocidades calculadas en el paso 1 son valores promedio para el incremento, las primeras estimaciones de la conversión en el incremento están dadas por las Ecs. (D') y (E'):

$$\frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi}{4}\left(\frac{2}{12}\right)^2 = 0.0218 \text{ pies}^2$$

$$\frac{\pi d^2}{4F_t} = \frac{0.0218}{0.85} = 0.0257$$

Por lo que

$$\Delta(x_t)_1 = 0.0135(0.0257)(4.0) = 0.0014$$
$$(x_t)_1 = 0 + 0.0014 = 0.0014$$

En forma similar, para la segunda reacción se obtiene

$$\Delta(x_t)_2 = 0.129(0.0257)(4.0) = 0.0133$$
$$(x_t)_2 = 0 + 0.0133 = 0.0133$$

***Paso** 4.* Si *se estima* que el promedio de la diferencia de temperaturas $(T_s - T)_{prom}$ para el primer incremento es -20 °F, al sustituir en la Ec. (C') se obtiene

$$18.5\,\Delta T = \pi\tfrac{2}{12}(5)(-20)(4) - [0.0135(-48\,000) + 0.129(-79\,200)](0.0218)(4)$$

$$\Delta T = \frac{946 - 210}{18.5} = 40°\mathrm{F}$$

$$T_1 = 852 + 40 = 892°\mathrm{R}$$ temperatura al final del primer incremento

$T_s - T$ a la entrada = 0

$T_s - T$ al final del incremento = 852 − 892 = -40 °F

$$(T_s - T)_{prom} = \frac{0 + (-40)}{2} = -20°$$ contra -20° supuesta

***Paso** 5.* Al final del primer incremento, los primeros valores estimados de conversión y temperatura son

$$(x_t)_1 = 0.0014$$
$$(x_t)_2 = 0.0133$$
$$T_1 = 852 + 40 = 892\ °\mathrm{R}.$$

Sustituyendo estas condiciones en las ecuaciones de velocidad (F) y (G) se tiene

$$\mathbf{r}_1 = 0.0256 \qquad \mathbf{r}_2 = 0.143$$

Se puede hacer ahora una segunda estimación más exacta de los valores promedio de las velocidades en el primer incremento.

$$\bar{\mathbf{r}}_1 = \frac{0.0135 + 0.0256}{2} = 0.0195$$

$$\bar{\mathbf{r}}_2 = \frac{0.129 + 0.143}{2} = 0.136$$

De las ecuaciones (C') y (D') y de estas velocidades, se obtiene un segundo valor estimado de la conversión que se logra en el incremento,

$$\Delta(x_t)_1 = 0.0195(0.0257)(4.0) = 0.0020$$

$$(x_t)_1 = 0 + 0.0020 = 0.0020$$

$$\Delta(x_t)_2 = 0.136(0.0257)(4.0) = 0.0140$$

$$(x,), = 0 + 0.0140 = 0.0140$$

El segundo valor estimado de *AT* se determina a partir de la Ec. (C'),

$$AT = 41°F$$

$$T_1 = 852 + 41 = 893°R$$

Con los nuevos valores de $(x_t)_1$, $(x_t)_2$ y T (al final del primer incremento), las velocidades son

$$r_1 = 0.0258$$

$$r_2 = 0.144$$

Puesto que estos valores son esencialmente iguales a los de la estimación previa, las velocidades promedio serán las mismas también, por lo que no se hacen necesarios cálculos adicionales para este incremento.

Se pueden repetir los mismos cálculos para incrementos sucesivos hasta lograr la conversión deseada.

Método de Runge-Kutta. Existe[15] un método para que el procedimiento de Runge-Kutta pueda ampliarse a cualquier número de variables independientes. Las ecuaciones de trabajo para este caso de tres variables dependientes son una atnpliación del de dos variables dependientes que se analizó en el Ej. 4-7 [Ecs. (4-11) a (4-15)]. Con las ecuaciones de trabajo y una selección de Az se pueden resolver las Ecs. (C), (D) y (E) para obtener $(x_t)_1$, $(x_t)_2$ y T para cualquier longitud de reactor. Los resultados hasta z = 20 pies están representados por las curvas continuas de las Figs. 5-5 y 5-6 y en la Tabla 5-5 (para condiciones no adiabáticas). Estos datos están basados en Az = 1 pie.

La comparación de los resultados de los métodos de Euler modificado y de Runge-Kutta para z = 4 pies son como sigue:

	Euler modificado	Runge-Kutta
Longitud del reactor, z, pies	4	4
Comparación por mol de alimentación		
$(x_t)_1$	0.0020	0.0021
$(x_t)_2$	0.0140	0.0142
Temperatura, °*R*	893	895

[15] "Aplied Numerical Analysis ," de Bruce Carnahan, H. A. Luther y James 0. Wilkes, Págs. 376-479, John Wiley & Sons Inc., New York, 1969. Esta referencia incluye programas de computadora para efectuar los cálculos de resolución de problemas de variables múltiples.

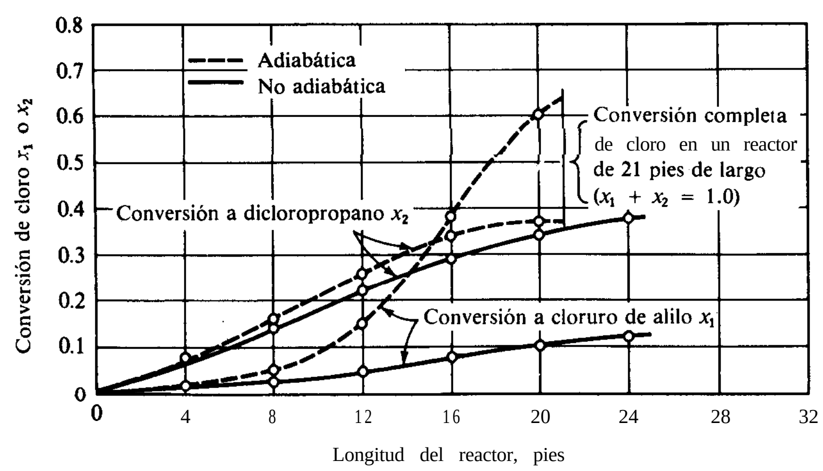


Fig. 5-5 Curvas de conversión para la producción de cloruro de alilo en un reactor tubular.

La concordancia es bastante buena, en especial al considerar el mayor incremento (4 pies) usado para el método de Euler.

Los resultados de estos calculos indican dos tendencias. Primero, la velocidad de la reacción 1 es relativamente lenta con respecto a la reacción 2 a temperaturas bajas, pero aumenta rápidamente con la temperatura, mientras que la velocidad de la reacción 2 no es muy sensible a los cambios de temperatura. Esto se debe a que la energía de activación de la reacción 1 es mayor que la de la reacción 2. La segunda tendencia consiste en un aumento de la velocidad de transferencia de calor a los alrededores a medida que aumenta la longitud del reactor. Este efecto, que es una consecuencia del aumento de $(T - T_s)$, contrarresta la elevación de temperatura causada por la naturaleza exotérmica de las reacciones, que resulta en última instancia en un descenso de la temperatura al aumentar la longitud del reactor. Este punto se alcanza cuando el calor transferido del tubo del reactor al exterior, es mayor que el calor producido por las reacciones. Los cálculos con incrementos adicionales de la Fig. 5-6 indican que el punto en el que comienza a disminuir la temperatura esta a unos 18 pies de la entrada del reactor. El punto de temperatura máxima se presenta a un nivel demasiado bajo para que la velocidad de la reacción 1 sea alta con respecto a la de la 2. Por tanto, la conversión a cloruro de alilo nunca llega a tener un valor alto. La mayor parte de la reacción forma dicloropropano, y la selectividad de cloruro de alilo es siempre inferior a la unidad, tal como se observa en la última columna de la Tabla 5-5. Un reactor de este tipo no es apropiado para la producción de cloruro de alilo. Un reactor adiabático eliminaría el máximo de temperatura y resultaría en temperaturas más elevadas, lo que a su vez, favorecería la formación de cloruro de alilo. El único cambio de procedimiento de calculo para dicho caso adiabático radicaría en que el término $\pi d h_o(T_s - T)$ en la Ec. (C) sería cero. Para propósitos de comparación, en las Figs. 5-5 y 5-6 y en la Tabla 5-5 se incluyen los resultados de temperatura y conversión para el caso de un

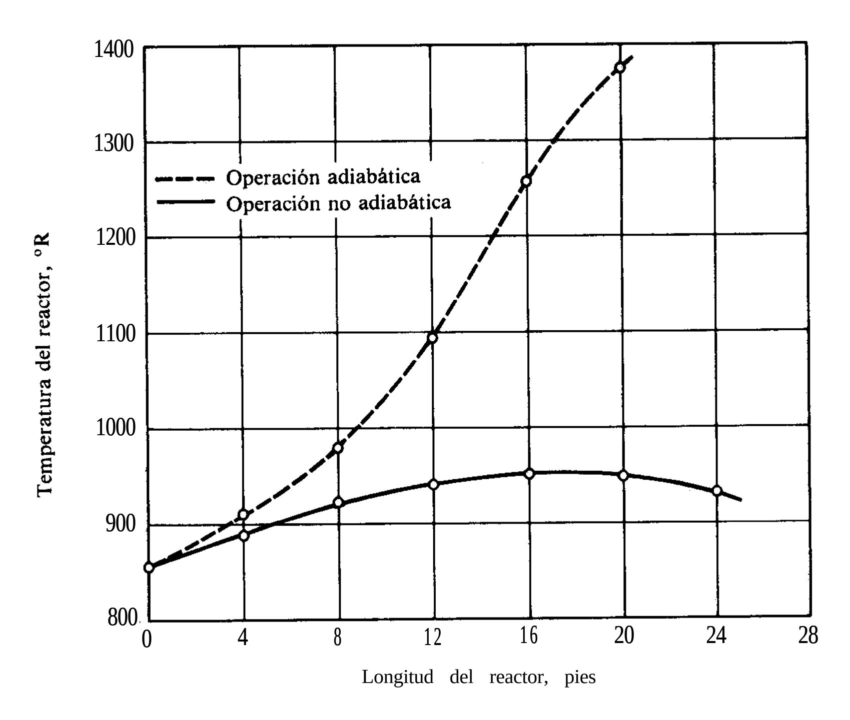


Fig. 5-6 Perfiles de temperatura para la producción de cloruro de alilo en un reactor tubular

Tabla 5-5 Conversión en función de longitud del reactor para la cloración de propileno.

Volumen del reactor, pies³	Longitud del reactor, pies³	Conversión por mol de alimentación $(x_t)_1$	$(x_t)_2$	Total	T, °R	Conversión de cloro en la alimentación x_1	x_2	Total	Selectividad $S_o = x_1/x_2$
Operación no adiabática									
0	0	0.0	0.0	0.0	852	0.0	0.0	0.0	
0.087	4	0.0021	0.0142	0.0163	895	0.0105	0.0710	0.081	0.15
0.174	8	0.0056	0.0294	0.0350	925	0.0280	0.1470	0.175	0.19
0.261	12	0.0102	0.0444	0.0546	942	0.0510	0.2220	0.273	0.23
0.349	16	0.0151	0.0582	0.0733	949	0.0755	0.2910	0.366	0.26
0.436	20	0.0196	0.0704	0.0900	948	0.0980	0.3520	0.450	0.28
Operación adiabática									
0	0	0.0	0.0	0.0	852	0.0	0.0	0.0	
0.087	4	0.0023	0.0145	0.0168	910	0.0115	0.0725	0.0840	0.16
0.174	8	0.0086	0.0318	0.0404	986	0.0430	0.159	0.202	0.27
0.261	12	0.0274	0.0514	0.0788	1100	0.137	0.257	0.394	0.53
0.349	16	0.0814	0.0688	0.1502	1281	0.407	0.344	0.751	1.18
0.436	20	0.1228	0.0739	0.1967	1390	0.614	0.369	0.983	1.66

reactor adiabático. La selectividad es ahora superior a la unidad con conversiones altas.

Incluso con una operación adiabática se obtiene la formación de cantidades considerables del producto indeseable dicloropropano. Esto ocurre en la primera parte del reactor, donde la temperatura del flujo de mezcla es baja. Un reactor de flujo tubular es menos deseable para estas condiciones que una unidad de tanque con agitación. En el Ej. 5-3 se ilustra el mismo sistema reaccionante para un reactor de tanque con agitación.

Considérese ahora una ilustración de dos reacciones consecutivas donde el producto intermedio es la especie deseada. Supóngase también que el producto deseado se forma mediante la reacción que tiene la energía de activación más baja. Para ilustrar el efecto del tipo de reacción sobre la selectividad, suponga que el reactor tubular opera isotérmicamente. Las dos reacciones del Ej. 4-9 que empiezan con isobutileno (B) y acrilonitrilo (A), constituyen una buena ilustración. Supóngase que el producto deseado es monoamina (M) en vez de diamina (D). Las dos reacciones homogéneas irreversibles de segundo orden son

1. $B + A \rightarrow M$

2. $M + A \rightarrow D$

Suponga que la densidad del sistema es constante y que las velocidades específicas de las reacciones verdaderas son

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/R_g T} \tag{5-18}$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/R_g T} \tag{5-19}$$

El problema consiste en determinar la temperatura constante de operación en un reactor de flujo tubular, para el que el rendimiento de Msea un máximo. Nos interesa conocer también el valor del rendimiento y de la selectividad total de M con respecto a D en estas condiciones. Para estos objetivos no es necesario conocer los valores individuales de A„ A_2, E_1 y E_2 en las Ecs. (5-18) y (5-19), sino únicamente la relación K_2/k_1 . Supóngase que ésta se define como

$$\frac{A_2}{A_1} = 7.95 \text{ x } 10" \tag{5-20}$$

$$E_2 - E_1 = 16\ 700 \text{ cal/mol g} \tag{5-21}$$

y que el intervalo permisible de temperaturas de operación es de 5 a 45 °C[16]. Puesto que $E_1 < E_2$, se puede anticipar que la temperatura mas baja de 5 °C, producirá el mejor rendimiento de M. Deseamos verificar esto y calcular el rendimiento máximo y la selectividad.

Este sistema representa un tipo común de reacción de sustitución; por ejemplo, la clorinación sucesiva de benceno considerada en el Ej. 2-9, pertenece a esta clase de

[16] Es probable que las velocidades sean irrealmente altas para este intervalo de temperatura.

reacciones. En dicho ejemplo se obtuvieron los rendimientos de productos primarios y secundarios para un reactor isotérmico por lotes. Tal como se señaló en la Sec. 3-4, los resultados de reactores intermitentes pueden usarse por unidades de flujo tubular reemplazando el tiempo por el tiempo de residencia. De hecho, las ecuaciones de rendimiento del Ej. 2-9 se expresaron en términos de la fracción de benceno sin reaccionar en lugar del tiempo. Para el reactor de flujo tubular se obtienen resultados idénticos. El rendimiento de M está dado por la Ec. (F) del Ej. 2-9[17], con el monoaducto reemplazando al monoclorobenceno; esto es

$$x_M = \frac{C_M}{C_{B_0}} = \frac{1}{1-\beta}\left[\left(\frac{C_B}{C_{B_0}}\right)^\beta - \frac{C_B}{C_{B_0}}\right] \tag{5-22}$$

donde

$$\beta = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A^2 e^{-E_2/R_gT}}{A_1 e^{-E_1/R_gT}} = 7.95 \times 10^{11} e^{-16,700/R_gT} \tag{5-23}$$

El rendimiento de monoamina, M, descrito por la Ec. (5-22), tiene un valor máximo a un valor intermedio de C_B/C_{B_0}, o a un valor intermedio de la conversión (1 — C_B/C_{B_0}. Primero se procede a determinar este máximo local para expresarlo en función de β. Con esto, es posible obtener ya el valor de β y, por tanto, la temperatura, que dé el máximo total dentro del intervalo de temperatura permisibles.

Para determinar el máximo local se establece que la derivada de x_M con respecto a C_B/C_{B_0} (llamando z a este término) es igual a cero; es decir,

$$\frac{dx_M}{dz} = 0 = \frac{1}{1-\beta}\left[\beta(z)^{\beta-1} - 1\right]$$

o bien,

$$z = C_B/C_{B_0} = \left(\frac{1}{\beta}\right)^{1/(\beta-1)} \tag{5-24}$$

Este es el valor de C_B/C_{B_0} para el máximo local x_β. Sustituyendo este valor en la Ec. (5-22) se obtiene el máximo local en términos de β,[18]

$$(x_M)_{\text{máx}} = \frac{1}{1-\beta}\left[\left(\frac{1}{\beta}\right)^{1/(\beta-1)}\left(\frac{1}{\beta} - 1\right)\right] = \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\beta/(\beta-1)} \tag{5-25}$$

Con la Ec. (5-23) es posible determinar el valor de β para cualquier temperatura en el intervalo de 5 a 45 °C. Sustituyendo estos resultados de β en la Ec. (5-25) se logran los correspondientes rendimientos máximos locales de M. Los resultados

[17] En realidad, está dado por la ecuación inmediatamente anterior a la Ec. (F). La Ec. (2-89), desarrollada para reacciones consecutivas de primer orden, también proporciona el mismo resultado. Tal como lo demuestra el Ej. 2-9, los resultados de este caso son iguales para cinética de primero o segundo orden.

[18] Este es el mismo resultado que se obtuvo en el Ej. 2-8, Ec. (D), para un reactor intermitente.

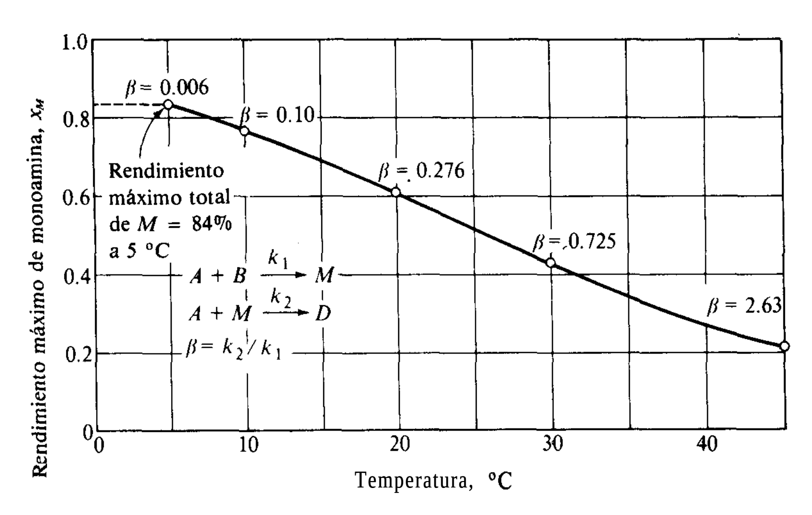


Fig. 5-7 Rendimiento **máximo** del producto intermedio (M) de reacciones consecutivas.

se muestran en la Fig. 5-7 en forma de una **gráfica** de $(x_M)_{\text{máx}}$ en función de la temperatura. Tal como era de esperarse, el máximo total se presenta a 5 °C y es aproximadamente 0.84. El correspondiente valor de β es 0.06.

De la **Ec. (5-24),** la conversión total en condiciones de rendimiento máximo es

$$x_t = 1 - C_B/C_{B0} = 1 - \left(\frac{1}{\beta}\right)^{1/(\beta-1)}$$

$$= 1 - \left(\frac{1}{0.06}\right)^{1/(0.06-1)} = 1 - 0.05 = 0.95 \quad \text{o } 95\%$$

En base a la estequiometría de las reacciones, el balance de masa para el isobutileno es

$$C_B = C_{B0} - C_M - C_D$$

o

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = 1 - \frac{C_M}{C_{B0}} - \frac{C_D}{C_{B0}}$$

$$x_D = \frac{C_D}{C_{B0}} = 1 - \frac{C_B}{C_{B0}} - \frac{C_M}{C_{B0}} = x_t - x_M \tag{5-26}$$

De donde

$$x_D = 0.95 - 0.84 = 0.11$$

De la conversión total de **95%,** 84% corresponde a monoamina y **11%** a **diamina.** La selectividad total de monoamina a **diamina** es **0.84/0.11** = **7.6,** cuando se obtiene el rendimiento máximo de monoamina. La selectividad no es necesariamente la

máxima en condiciones de rendimiento máximo. Si la separación de M y D en la corriente de producto requiere un proceso costoso, puede ser económicamente más ventajoso operar al reactor a un nivel de conversión al cual M sea inferior a 84%, pero con una selectividad superior a 7.6. La selectividad puede evaluarse para cualesquier valores de β y de la conversión usando las Ecs. (5-22) y (5-26); de esta forma, la selectividad es

$$S_o = \frac{x_M}{x_D} = \frac{1/(1-\beta)[(1-x_t)^\beta - (1-x_t)]}{x_t - 1/(1-\beta)[(1-x_t)^\beta - (1-x_t)]} \tag{5-27}$$

La Ec. (5-27) indica que S_o disminuye drásticamente con x_t. En la Fig. 5-8 se muestra esta relación para 5 °C por medio de la línea punteada. La curva sugiere que, si se requiere una selectividad de 20 para disminuir los costos de la separación, el reactor debe diseñarse para dar una conversión aproximada de 73%, a la cual se tendrá un rendimiento de monoamina de solamente 70%. En este caso, el rendimiento máximo se presenta a una conversión de 95%, mientras que la selectividad máxima corresponde a una conversión cercana a cero. La Fig. 5-8 incluye también las curvas de rendimiento total en función de la conversión total para diversas temperaturas.

Nótese que, al obtener las condiciones de rendimiento máximo de M, el reactor resulta bastante largo. A 5 °C, la velocidad de reacción será lenta y la conversión tiende a 100%. La decisión de operar o no en condiciones de conversión máxima depende de los factores económicos de costos del reactor, costos de separación y precio de venta del producto monoamina.

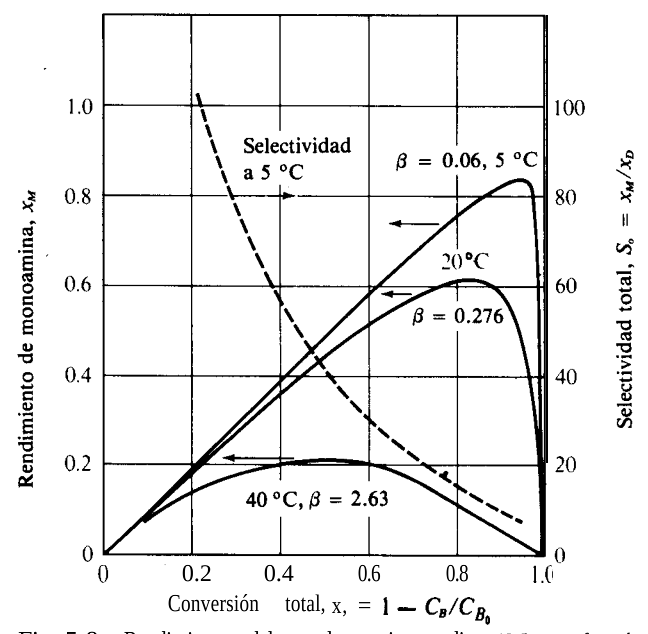


Fig. 5-8 Rendimiento del producto intermedio (M) en función de la conversión total para reacciones consecutivas.

Podemos predecir cualitativamente el efecto que las operaciones no isotérmicas tendrían en la selectividad. Por ejemplo, si las reacciones fueran exotérmicas, sería posible tener tanta transferencia de calor como fuese posible a fin de operar a temperaturas bajas. Además, un reactor de flujo tubular sería preferible a un tanque con agitación (conclusión opuesta a la del Ej. 5-2) ya que posteriormente favorecería la producción de diamina. Esto se debe a que la concentración de monoamina sería más alta y la temperatura, probablemente, también sería más elevada.

5-4 Reactores continuos de tanque con agitación

El reactor ideal de tanque con agitación opera isotérmicamente y, por tanto, a velocidad constante. Sin embargo, se necesita un balance de energía para predecir la temperatura constante cuando el calor de reacción es suficiente (o el intercambio de calor entre el reactor y los alrededores es insuficiente) para provocar una diferencia de temperaturas entre la alimentación y el reactor. El balance de energía apropiado es la relación algebraica representada por la Ec. (5-4) y el balance de masa es la Ec. (3-13). Algunas veces se necesita la resolución simultánea de las ecuaciones. Por ejemplo, si se va a usar un reactor de volumen conocido, el cálculo de la conversión y de la temperatura requieren una solución simultánea por tanteos de las Ecs. (3-13), (5-4) y de la ecuación de velocidad que expresa la dependencia de **r** con respecto a la temperatura. En contraste, si el objetivo es el volumen del reactor necesario para obtener una determinada conversión, la Ec. (5-4) puede resolverse independientemente para la temperatura de salida de la unidad, T_e. La velocidad a T_e puede determinarse en base a la ecuación de velocidad y aplicarse en la Ec. (3-13) para obtener el volumen del reactor. Cuando se verifica más de una reacción, es necesario contar con un balance de masa para cada una.

Un tanque con agitación puede dar selectividades superiores o inferiores a las de un reactor de flujo tubular en sistemas de reacciones múltiples. Como siempre, el punto clave son los valores relativos de las energías de activación de las reacciones. Para un conjunto de reacciones paralelas, donde el producto deseado se forma mediante la reacción de mayor energía de activación, el reactor de tanque es más aconsejable. Un caso ilustrativo es la producción de cloruro de alilo considerada en el Ej. 5-2. A continuación se discute el funcionamiento de un reactor de tanque con agitación para este sistema, y los resultados se comparan con los de la unidad de flujo tubular.

Ejemplo 5-3. Considérese el diseño de un reactor continuo de tanque con agitación para la producción de cloruro de alilo a partir de propileno, usando los datos de velocidad de reacción del Ej. 5-2. Se emplearán las mismas condiciones de alimentación para poder comparar los dos tipos de reactores:

$F_t = 0.85$ moles/h (2.36×10^{-7} mol kg/h)
$T = 200$ °C (473 K)
$p = 29.4$ lb/pl²abs (202 k Pa)

Relación molar de propileno a cloro = 4.0.

La operación es adiabática. Además, se usarán las boquillas de entrada y deflectores apropiados, de tal forma que, aun trantándose de reactantes gaseosos, se obtenga temperatura, presión y composición constantes.

Utilizando los calores de la reacción y las capacidades caloríficas dadas en el Ej. 5-2 determine la conversión de cloro a cloruro de alilo que pueda esperarse para varios tamaños de reactores (es decir, volúmenes del reactor).

SOLUCIÓN: La velocidad de cada reacción (formación de cloruro de alilo y dicloropropano) será constante y deber8 calcularse a la temperatura y composición de la corriente de salida del reactor. Para determinar esta temperatura se usa la Ec. (5-4). Los flujos de entalpía son constantes (operación de estado estable). Pueden escribirse de inmediato para las corrientes de alimentación y de salida aplicando la Ec. (5-13) a un reactor de tanque con agitación. La velocidad es igual en todo el reactor y F_t y c_p también son constantes. Por tanto, la Ec. (5-13) puede integrarse entre las corrientes de alimentación y efluente para obtener

$$H'_e - H'_f = F_t c_p(T_e - T_f) + \Delta H_R(\mathbf{r}V) \tag{5-28}$$

Se puede usar el balance de masa, Ec. (3-13) para eliminar la velocidad de la Ec. (5-28) y expresar la variación de entalpía en términos de conversión

$$H'_e - H'_f = F_t c_p(T_e - T_f) + F\,\Delta H_R(x_e - x_f) \tag{5-29}$$

Sustituyendo esta expresión en la Ec. (5-4) se obtiene

$$F_t\, c_p(T_e - T_f) + F\,\Delta H_R(x_e - x_f) = h_o\, A_h(T_s \quad T) \tag{5-30}$$

donde la velocidad de transferencia de calor Q' puede expresarse en términos de la diferencia de temperatura $(T_s - T)$ como en la Ec. (5-14). La Ec. (5-30) es una expresión general para el balance de energía en un reactor de tanque con agitación con flujo continuo. Si la corriente de alimentación no tiene conversión, $x_f = 0$. Nótese además que F y F_t son las velocidades de alimentación del reactante y total. En este ejemplo hay dos reacciones y Q' = 0. Por consiguiente, la Ec. (5-30) se transforma en

$$F_t c_p(T_e - T_f) + F(\Delta H_{R_1} x_1 + \Delta H_{R_2} x_2) = 0$$

Si, como en el Ej. 5-2, las conversiones se basan en la velocidad total de alimentación, el balance de energía es

$$F_t\, c_p(T_e - T_f) + F_t(\Delta H_{R_1} x_{t_1} + \Delta H_{R_2} x_{t_2}) = 0 \tag{A}$$

Si únicamente estuviera involucrada una reacción, este balance de energía podría usarse para calcular T_e para una serie de conversiones seleccionadas en forma arbitraria. Entonces, cada valor de $(x_t)_1$ fijaría una velocidad $\mathbf{r}_1$. La sustitución de estas velocidades en el balance de masa, Ec. (3-13), daría los volúme-

nes del reactor correspondientes a las conversiones. Sin embargo, en este caso se deben satisfacer dos ecuaciones del tipo de la **(3-13),** una para cada reacción,

$$(x_t)_1 - 0 = \mathbf{r}_1 \frac{V}{F_t} \qquad \text{(B)}$$

$$(x_t)_2 - 0 = \mathbf{r}_2 \frac{V}{F_t} \qquad \text{(C)}$$

Las expresiones de velocidad se obtienen sustituyendo T_e por la temperatura en las Ecs. (F) y (G) del Ej. 5-2. De esta forma,

$$\mathbf{r}_1 = 824\,000 e^{-13\,700/T_e} \frac{[0.8 - (x_t)_1 - (x_t)_2][0.2 - (x_t)_1 - (x_t)_2]}{[1 - (x_t)_2]^2} \qquad \text{(D)}$$

$$\mathbf{r}_2 = 46.8 e^{-3460/T_e} \frac{[0.8 \quad (x_t)_1 - (x_t)_2][0.2 - (x_t)_1 - (x_t)_2]}{[1 - (x_t)_2]^2} \qquad \text{(E)}$$

La esencia del problema es la solución de las ecuaciones (A) a (E) para las cinco incógnitas $(x_t)_1$, $(x_t)_2$, T_e, $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ a diferentes valores del volumen del reactor V. Un procedimiento que no es muy tedioso es escoger un valor de T_e. Luego, del cociente de las Ecs. (B) y (C), usando (D) y (E) para $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$, se obtiene la relación de conversión $(x_t)_1/(x_t)_2$. Empleando esta relación en la Ec. (A), dar8 valores separados para cada conversión. Finalmente, el volumen del reactor correspondiente puede obtenerse ya sea de la Ec. (B) o de la (C). Se ilustrará este procedimiento, incluyendo los cálculos numéricos, para una temperatura de 1302 °R (450 “C),

$$\frac{(x_t)_1}{(x_t)_2} = \frac{\mathbf{r}_1}{\mathbf{r}_2} = \frac{824\,000 e^{-13\,700/1\,302}}{46.8 e^{-3,460/1\,302}} = 6.77$$

Usando este cociente en la Ec. (A) y notando que la capacidad calorífica de alimentación, F_tC_p, se determinó como 18.5 Btu/(h)(°F) en el Ej. 5-2,

$$18.5(T_f - T_e) + 0.85[6.77(x_t)_2(48\,000) + (x_t)_2(79\,200)]$$
$$= 18.5(852 - 1\,302) + 343\,000(x_t)_2 = 0$$
$$(x_t)_2 = 0.0243$$
$$(x_t)_1 = 6.77(0.0243) = 0.164$$

De la Ec. (B), el volumen del reactor requerido para estas conversiones es

$$0.164 = \frac{V}{0.85}(824\,000 e^{-13\,700/1.302})$$
$$\times \frac{(0.8 \quad 0.164 - 0.024)(0.2 - 0.164 - 0.024)}{(1 - 0.0243)^2}$$
$$V = \frac{0.164(0.85)}{0.167} = 0.83 \text{ pie}^3 \ (0.023 \text{ m}^3)$$

Tabla. **5-6** Conversión y volumen del reactor para una unidad **adiabática** de tanque: producción de cloruro de alilo.

Temp. del reactor (o de salida)		Conversión/mol de alimentación		Conversión de cloro en la alimentación		Vol del reactor,	Selectividad
°R	°C	(x_1)	$(x_1)_2$	x_1	x_2	pies³	$S_o = x_1/x_2$
960	260	0.0098	0.0237	0.049	0.119	0.12	0.41
1032	300	0.0282	0.4324	0.14	0.162	0.15	0.86
1122	350	0.0660	0.0341	0.33	0.171	0.18	1.93
1212	400	0.114	0.0298	0.57	0.149	0.24	3.82
1257	425	0.138	0.0273	0.69	0.136	0.34	5.07
1302	450	0.164	0.0243	0.82	0.121	0.83	6.78

En la Tabla 5-6 se resumen los valores correspondientes a las conversiones y volúmenes para otras temperaturas. Comparando estos resultados con los del Ej. 5-2, vemos que el reactor adiabático de tanque con agitación produce rendimientos y selectividades de cloruro de alilo mucho mas elevados que el de tipo de flujo tubular para el mismo volumen de reactor. En la unidad tubular se forman cantidades considerables de dicloropropano en las secciones iniciales del reactor, donde la temperatura es relativamente baja. Esto se evita en el reactor adiabático de tanque operando a una temperatura constante suficientemente alta para favorecer la formación de cloruro de alilo. Por ejemplo, si el reactor adiabático de tanque se opera a 450 °C, el 82% del cloro se convierte a cloruro de alilo y el 12% a dicloropropano; la conversión total es 94%. En el reactor adiabático tubular del Ej. 5-2, los productos contenían cantidades de dicloropropano mucho mayores para todos los volúmenes de reactor. Estas conclusiones se resumen en la Fig. 5-9, donde se muestra la conversión de cloro conver-

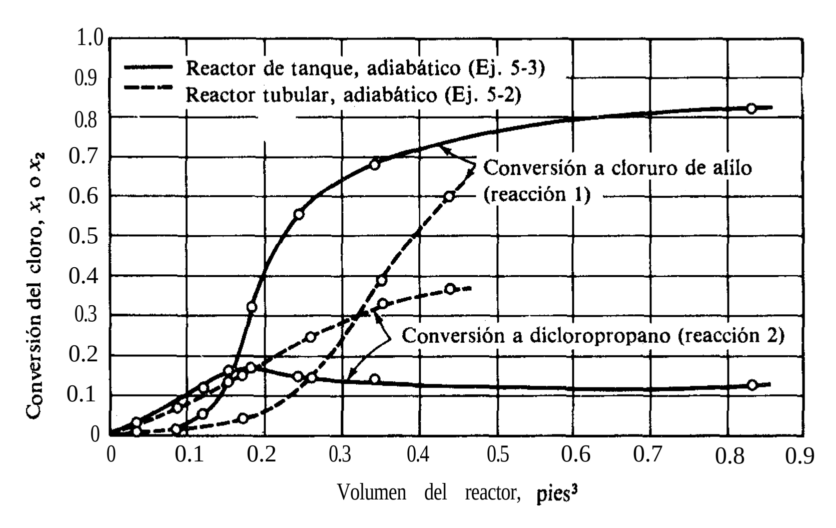


Fig. 5-9 Comparación de reactores tubular y de tanque para la producción de cloruro de alilo.

tido en cada producto, en función del volumen del reactor para los reactores tubular y de tanque.

En el reactor de flujo tubular del Ej. 5-2 fue necesario resolver simultáneamente tres ecuaciones diferenciales, mientras que para el reactor de tanque sólo se requiere una resolución simultánea de ecuaciones algebraicas.

Los Ejs. 5-2 y 5-3 corresponden a un par de reacciones exotérmicas ***paralelas*** en las que la reacción que forma el producto deseado tiene la mayor energía de activación. Los resultados muestran que el reactor de tanque con agitación es más aconsejable que el de flujo tubular en lo que respecta a la selectividad y a la conversión.

Los factores más importantes del análisis de selectividad en los reactores no isotérmicos son las energías de activación. Supóngase que la energía de activación de la reacción que forma el producto deseado es mayor que los valores de E para las otras reacciones; entonces, las temperaturas elevadas aumentan la selectividad. Por ejemplo, las operaciones adiabáticas de reactores exotérmicos, ya sea de tanque con agitación o de flujo tubular, producen una selectividad más alta que la operación isotérmica. Si se añade energía, la selectividad aumentará por encima de la del reactor adiabático para reacciones exotérmicas o endotérmicas. El Ej. 5-2 constituye una ilustración para reacciones exotérmicas. El punto clave es que la temperatura debe ser tan alta como resulte posible. Para reacciones paralelas o consecutivas se aplica la misma conclusión. La comparación de selectividades entre el tanque con agitación y el flujo tubular depende de las energías de activación y, en general, de la cinética de las reacciones, junto con el hecho de que sean exotérmicas o endotérmicas.

Cuando el producto deseado se forma con la reacción con la energía de activación más baja, las temperaturas bajas favorecen la selectividad (pero no la conversión). Por tanto, la operación adiabática para reacciones endodérmicas produce una mayor selectividad que un reactor isotérmico. En las reacciones exotérmicas, la transferencia de energía a los alrededores mejora la selectividad. Nótese que, si todas las temperaturas resultan demasiado bajas, las velocidades muy bajas que se obtienen resultan en volúmenes de reactor tan grandes, que quedan fuera de toda realidad practica. Los procedimientos ilustrados en los Ejs. 5-2 y 5-3 son aplicables a la evaluación de selectividad y conversión para cualquier tipo de sistema reaccionante[19], ya sea con reactores de tanque con agitación o de flujo tubular.

5-5 Condiciones de operación estable en reactores de tanque con agitación[20]

En el Ej. 5-3, la temperatura y la conversión a la salida del reactor se obtuvieron resolviendo simultáneamente los balances de masa y de energía. Los resultados para cada temperatura que se incluyen en la Tabla 5-6, representan este tipo de resolución correspondiente a un reactor diferente, esto es, a otro volumen de reactor. Sin em-

[19] Véase Octave Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," 2a. Ed., Cap. 8, John Wiley & Sons, New York, 1972. También, K. G. Denbeigh, "Chemical Reactor Theory," Caps. 5 y 6, Cambrigde University Press, 1956.

[20] Para discusiones más detalladas de este tema véase C. Van Heerden, *Ind. Eng. Chem.*, *45*, 1242 (1953); K. G. Denbigh, *Chem. Eng. Sci.*, *8*, *125* (1958).

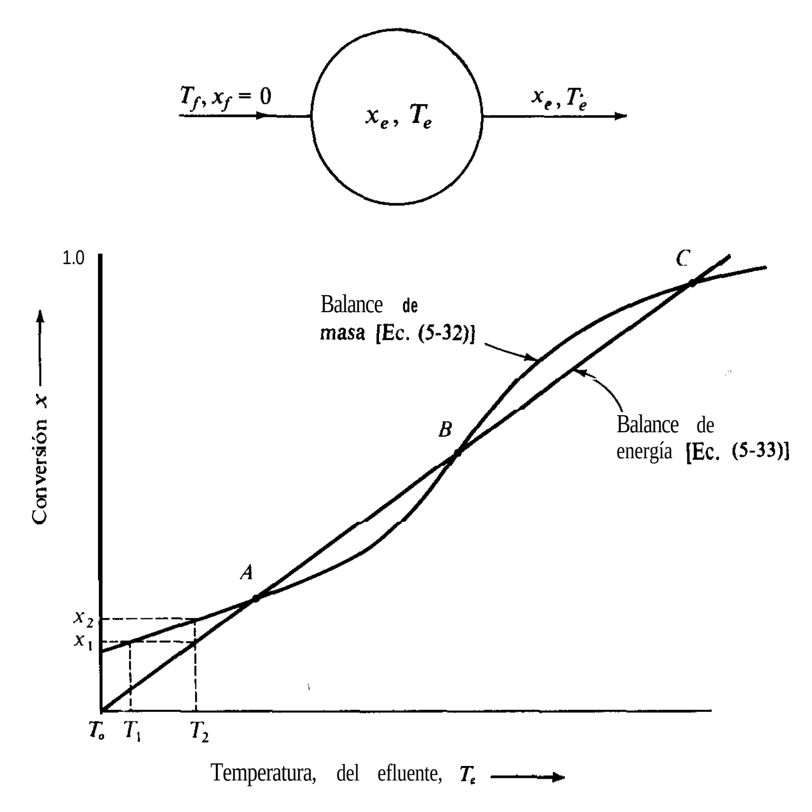


Fig. 5-10 Conversión en función de la temperatura para una reacción irreversible de primer orden, en un reactor adiabático de tanque con agitación.

bargo, la solución numérica por tanteos que se requirió para este sistema de reacciones múltiples, ocultó algunas características importantes del comportamiento dei reactor. Consideraremos ahora el funcionamiento en estado estable de un reactor de tanque con agitación para un sistema de una sola reacción.

Supóngase que en un reactor adiabático de tanque con agitación se verifica una reacción exotérmica irreversible de primer orden, tal como lo muestra la Fig. 5-10. Las temperaturas y conversiones de operación permisibles o estables para este sistema, pueden describirse analítica y gráficamente combinando los balances de masa y de energía. Si la densidad es constante, la **Ec.** (5-17) representa el balance de masa para este caso. Puesto que V/Q es el tiempo de residencia promedio, la **Ec.** (4-17) puede escribirse como

$$x = \frac{k\bar{\theta}}{1 + k\bar{\theta}} \tag{5-31}$$

En términos de la temperatura toma la forma

$$x = \frac{\bar{\theta} A e^{-E/R_g T}}{1 + \bar{\theta} A e^{-E/R_g T}} \tag{5-32}$$

donde E es la energía de activación y A es el factor de frecuencia. A un valor fijo de $\bar{\theta}$ (esto es, para un determinado reactor), la Ec. (5-32) expresa el resultado de la combinación de los efectos de la temperatura y la concentración de reactantes sobre la velocidad, con referencia a la Fig. 5-2. A niveles de conversión bajos, ésta aumenta en forma prácticamente exponencial con respecto a la temperatura, pues el término exponencial del denominador es pequeño en comparación con la unidad. A temperaturas elevadas, la concentración de reactantes y, por tanto, la velocidad, tiende a cero, entonces, el término exponencial domina en el denominador y la conversión se aproxima a un valor constante. Para una reacción irreversible, la Ec. 5-32 muestra que este valor es unitario (100% de conversión). La curva en forma de S, que se muestra en la Fig. 5-10, corresponde a la relación de x en función de T.

El balance de energía de estado estable [Ec. (5-30)], para una operación adiabática sin conversión en la alimentación es

$$x_e - 0 = -\frac{F_t c_p(T_e - T_f)}{F(\Delta H_R)}$$

Para sistemas a densidad constante, $F_t = \rho Q$ y $F = C_f Q$, por lo que

$$x_e = \frac{-\rho c_p}{C_f(\Delta H_R)}(T_e - T_f) \tag{5-33}$$

Puesto que el calor de reacción generalmente varía muy poco con la temperatura, la Ec. (5-33) muestra una relación lineal entre $T_e - T_f$ y la conversión, y queda representada por la línea recta de la Fig. 5-10.

Para un reactor dado y determinadas condiciones cinéticas, la temperatura y la conversión de operación en la corriente de salida quedan establecidas por la resolución simultanea de las Ecs. (5-32) y (5-33). Las intercepciones que se muestran en la Fig. 5-10 indican que dichas soluciones son posibles en tres puntos, A, B y C. La operación a estado estable no puede existir a otras temperaturas. Por ejemplo, supóngase que la temperatura inicial es inferior a la del punto A, digamos T_1. La Fig. 5-10 múestra que la conversión requerida por el balance de masa es mayor que la que corresponde al balance de energía. De esta forma, la energía desprendida a la conversión x_1, que corresponde a T_1 de la Ec. (5-32), elevará la temperatura a T_2. Esta es la temperatura que corresponde a x_1, en la Ec. (5-33). La conversión a T_2 es x_2, de acuerdo con la Ec. (5-32). Esto quiere decir que se presenta un calentamiento adicional de la mezcla reaccionante. Este calentamiento transitorio continuara hasta llegar al punto A. A temperaturas iniciales entre los puntos A y B, la velocidad de reacción es demasiado pequeña para justificar una operación de estado estable, y la mezcla reaccionante se enfría al punto A. Las temperaturas iniciales entre B y C serían similares a las inferiores al punto A, por lo que habrá un calentamiento transitorio hasta llegar al punto C. A temperaturas iniciales superiores a C, existir8 un enfriamiento transitorio hasta que la temperatura se reduce a C. La relación tiempo-temperatura puede evaluarse estableciendo y resolviendo un balance de energía de estado inestable. Esto se hace en la Sec. 5-6.

El punto B es diferente a A y C. Después de los desplazamientos iniciales con respecto a B, el sistema no regresa a este punto, mientras que las desviaciones para A y C van seguidas de un retorno a estos puntos estables.

Las posiciónes relativas de la curva de balance de masa y de la línea de balance de energía en la Fig. **5-10** dependen de las propiedades químicas (A, E y ΔH_R), de las características físicas (ρ y c_p) del sistema, y de las condiciones de operación (θ y C_0), de acuerdo con las Ecs. (5-32) y (5-33). Estas propiedades y condiciones determinan si las condiciones de operación estable son factibles y cuantos puntos de operación estable existen. Por ejemplo, considérese una serie de experimentos en los que la única propiedad que varía es C_f. Puesto que 6, A y E son constantes, la relación entre x y T, determinada por la Ec. (5-32), queda fija, tal como lo muestra la curva en forma de **S** de la Fig. 5-11. Para el experimento 1, que tiene el valor de C_f más bajo, la línea del balance de energía tiene una gran pendiente e intercepta a la curva del balance de masa a un valor de $T_e—T_f$ bastante bajo. Este punto es la única condición estable de operación. El reactor operara a una conversión baja y a una temperatura sólo un poco superior a la de alimentación. Para el experimento 2, con un valor intermedio de C,, habrá dos condiciones estables de operación, los puntos A y C de la Fig. 5-11, y un punto metaestable, B. Esta es la situación que describe la Fig. 5-7. El experimento 3 tiene una alta concentración de alimentación; sólo hay una intercepción y ésta se presenta a una conversión casi completa. Tal como lo muestra la Fig. 5-11, el punto D corresponde a una temperatura muy superior a T_f.

El comportamiento de estabilidad en las reacciones heterogéneas es similar. Por ejemplo, la interacción de los procesos químicos y físicos (velocidades de reacción y transferencia de masa y de calor) en las reacciones entre gases y partículas sólidas, causa resultados análogos a los que se acaban de describir. Este tema volver-8 a discutirse en el Cap. 10.

En el siguiente ejemplo se ilustran los cálculos para condiciones estables de operación.

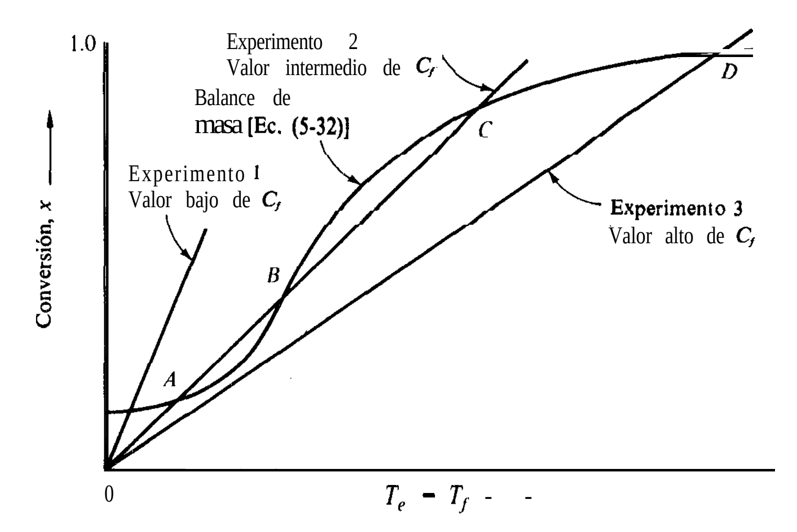


Fig. 5-11 **Conversión** y temperatura en **función** del calor de reacción en un reactor **adiabático** de tanque con **agitación.**

Ejemplo 5-4. Una reacción homogénea (en fase líquida) de primer orden se lleva a cabo en un reactor ideal de tanque con agitación. La concentración de reactante en la alimentación es de 3.0 moles k/m³ y la velocidad volumétrica de flujo es 60 x 10^{-6} m³/s. La densidad y el calor específico de la mezcla reaccionante son constantes e iguales a 10^3 kg/m³ y 4.19 kJ/kg K (o 1.0 cal/g K), respectivamente. El volumen del reactor es 18 x 10^{-3} m³. La corriente de alimentación no contiene producto y el reactor opera adiabáticamente. El calor y la velocidad de la reacción irreversible son

$$\Delta H_R = -2.09 \times 10^{3} \text{ J/mol k (o } -50{,}000 \text{ cal/mol g)}$$

$$\mathbf{r} = 4.48 \times 10^6 \, C \exp\left(-\frac{62\,800}{R_g T}\right), \text{ mol k/(m}^3\text{)(s)}$$

donde C es la concentración del reactante en mol k/m³; T está en grados Kelvin y R_g = 8.314 J/(mol g)(K). La energía de activación en estas unidades SI es 62 800 J/mol g. Si la corriente de alimentación está a 298 K, ¿cuáles son las conversiones y temperaturas de estado estable en la corriente de producto?

SOLUCIÓN: Las condiciones estables de operación corresponden a la resolución simultánea de las Ecs. (5-32) y (5-33). Puesto que A = 4.48 x 10^6 s⁻¹, la cantidad adimensional $\bar{\theta}A$ es

$$\bar{\theta}A = \frac{18 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-6}}(4.48 \times 10^6) = 1.34 \times 10^9$$

Entonces, la Ec. (5-32) se transforma en

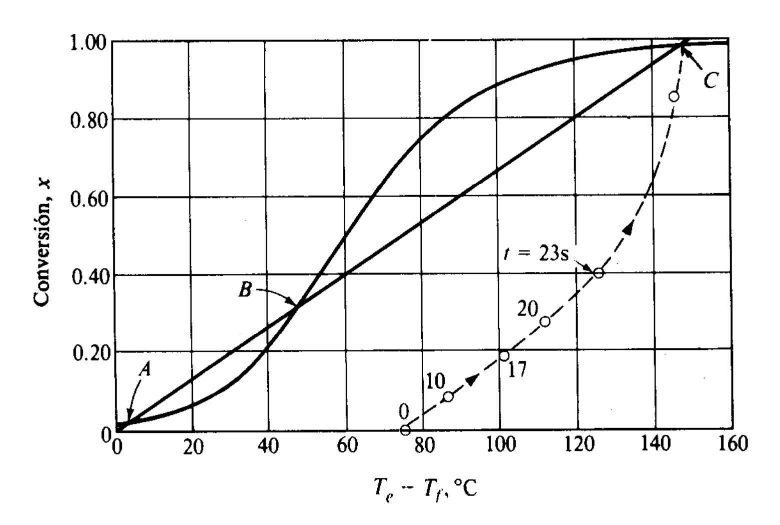


Fig. 5-12. Conversión en **función** de la **elevación** de la temperatura

$$x_e = \frac{1.34 \times 10^9 \exp(-62\,800/R_g T)}{1 + 1.34 \times 10^9 \exp(-62\,800/R_g T)} \qquad \text{(A)}$$

Esta relación de balance de masa entre x_e y T_e corresponde a la curva en forma de S de la Fig. 5-12. Con los valores numéricos disponibles, la Ec. (5-33) se transforma en

$$x_e = \frac{-(10^3)(4.19) \times 10^3}{3.0(-2.09 \times 10^8)}(T_e - T_f) = \frac{1}{150}(T_e - T_f) \qquad \text{(B)}$$

Este balance de energía es la línea recta que se muestra en la Fig. 5-12. Las intercepciones de las dos curvas en la Fig. 5-12 dan las posibles temperaturas y conversiones de operación. Las intercepciones en ambos extremos de la curva son puntos de operación estable y dan los resultados de la Tabla 5-7. El punto *B* a T = 298 + 48 = 346 K(73 °C) representa una condición metaestable, tal como se describió para la Fig. 5-10. Si la reacción se hubiera iniciado en la forma usual añadiendo la alimentación a 25 °C, el punto *A* sería la condición de operación estable a 25 + 3 = 28 °C y la conversión sería de 1.5% solamente. Para lograr una conversión alta, la temperaturatendría que ser superior a 73 °C (punto *B*). Entonces, la temperatura de reacción se elevaría a 25 + 146 = 172 °C y la conversión sería 98%. En el Ej. 5-5 se evalua el comportamiento dinámico del reactor (curva punteada), que muestra la relación tiempo-temperatura a medida que se tiende al estado estable.

5-6 Reactores semicontinuos

Existen muchas formas de operación de reactores semicontinuos. Las velocidades de flujo de masa o las temperaturas de alimentación pueden variar con el tiempo. Además, las velocidades de transferencia de calor entre el reactor y los alrededores puede ser una función del tiempo. Estas condiciones dinámicas se originan involuntariamente tal como sucede en los periodos de inicio o suspensión de la operación, en reactores de flujo continuo, o pueden planearse para lograr el funcionamiento deseado del reactor. En la Sec. 4-8 se consideró la operación semicontinua de reactores de *tanque con agitación* para condiciones isotérmicas. Nos limitaremos nuevamente al tratamiento de tanques con agitación para estudiar los diferentes tipos de operaciones no isotérmicas con régimen semicontinuo.

Considérese primero un ejemplo simple del periodo de arranque para un reactor de flujo continuo (Fig. 5-13). Las velocidades de flujo de masa y la temperatura y la composición de la corriente de alimentación no varían con el tiempo, pero la tempe-

Tabla 5-7

Intercepción	$T_e - T_f$, °C	T, K	Conversión, %
A	3	301	1.5
C	147	445	98.0

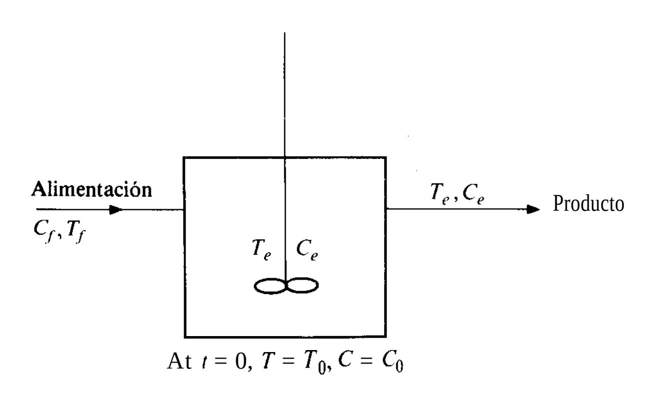


Fig. 5-13. Periodo de arranque para un reactor de tanque con agitación de flujo continuo (C = concentración del reactante)

ratura inicial, T_0, del contenido del reactor, es diferente a la temperatura de alimentación T_f. En estas condiciones, la temperatura del reactor y la composición de la corriente de producto cambiarán con el tiempo hasta lograrse las condiciones de estado estable. Supóngase también que el reactor opera adiabáticamente. Entonces, la Ec. (5-5) se transforma en

$$(H'_f - H'_e)\,dt = dH \tag{5-34}$$

Ya hemos desarrollado las expresiones para la variación de entalpía. La Ec. (5-6) para un reactor ***por lotes*** proporciona el cambio de entalpía del contenido del reactor en el tiempo ***dt.*** La Ec. (5-29) es aplicable para la diferencia de flujos de entalpía de las corrientes de entrada y salida de un reactor de ***flujo*** de tanque con agitación. Por tanto, la Ec. (5-34) se puede escribir como

$$F_t c_p(T_f - T_e) + F\,\Delta H_R(x_f - x_e) = m_t c_p \frac{dT_e}{dt} + \Delta H_R(\mathbf{r}V) \tag{5-35}$$

El término (r V) del lado derecho es la velocidad de ***desaparición*** del reactante en el recipiente. Se puede expresar en términos de la conversión usando el balance de masa para un reactor por lotes. Supóngase que el volumen de la mezcla reaccionante es constante. Entonces, se puede aplicar la Ec. (3-8), con lo que la Ec. (5-35) se transforma en

$$F_t c_p(T_f - T_e) + F\,\Delta H_R(x_f - x_e) = m_t c_p \frac{dT_e}{dt} + \Delta H_R V C_0 \frac{dx}{dt} \tag{5-36}$$

donde C_0 es la concentración ***inicial*** de reactante en el reactor. Las formas adecuadas del balance de energía para este problema de arranque son las Ecs. (5-35) o (5-36). Una de ellas, junto con el balance de masa apropiado desarrollado en el Cap. 4 [por

ejemplo, la Ec. (4-22)][21] y las condiciones iniciales de concentración y temperatura del reactante, bastan para determinar la forma en que la conversión x_e y la temperatura del efluente, T_e, varían con el tiempo.

En última instancia se logra un estado estable en el que las ecuaciones dinámicas se reducen a las Ecs. (5-32) y (5-33) de la Sec. 5-5. Tal como se señaló en esta sección, es posible que exista más de un estado estable.

El Ej. 5-5 muestra el uso de las Ecs. (5-36) y (4-22) para evaluar el comportamiento dinámico que nos lleva en última instancia a las soluciones de estado estable discutidas en el Ej. 5-4.

Ejemplo **5-5.** Considere el comportamiento dinámico del reactor y del sistema reaccionante del Ej. 5-4. El reactor contiene inicialmente 18 L (18 x10^{-3} m^3) de solución con una concentración de reactante de 3.0 mol/L (3.0 mol k/m^3). La temperatura inicial es 373 °C. Determine la concentración y la temperatura del efluente' en función del tiempo. ¿Cuáles son la temperatura y la conversión del efluente en estado estable? La temperatura de alimentación, la concentración y la velocidad de flujo son iguales a las del Ej. 5-4.

SOLUCIÓN: Puesto que la densidad es constante, Q y V son constantes. Entonces, el balance de masa del reactante [Ec. (4-22)] se simplifica a

$$C_f - C_e - \mathbf{r}(V/Q) = (V/Q)\frac{dC_e}{dt}$$

donde **r** es la velocidad de ***desaparición*** del reactante. En términos de tiempo promedio de residencia, $\bar{\theta} = V/Q$ y de la ecuación de velocidad de primer orden, esta expresión se transforma en

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{C_f - C_e}{\bar{\theta}} - kC_e \qquad \text{(A)}$$

donde k es una función de la temperatura. Puesto que la conversión en la alimentación es cero, la relación entre C_e y x_e es

$$x_e = \frac{C_f - C_e}{C_f} \qquad \text{(B)}$$

Y

$$\frac{dC_e}{dt} = -C_f\frac{dx_e}{dt} \qquad \text{(C)}$$

Sustituyendo las Ecs. (B) y (C) en la Ec. (A) se obtiene,

$$\frac{dx_e}{dt} = f_1(x_e, T_e) = -\frac{x_e}{\bar{\theta}} + k(1 - x_e) \qquad \text{(D)}$$

[21] Para el caso de flujos de masa constantes que se considera en esta sección, sólo se requiere la Ec. (4-22), esto es, el balance de masa de la especie, y no se necesita el balance total, Ec. (4-23).

En este ejemplo, C_0 = C,, por lo que $C_0 dx$ en la Ec. (5-36) es igual a $C_f dx_e$. Con esta igualdad, la Ec. (5-36) se transforma en

$$F_t c_p(T_f - T_e) - F(\Delta H_R)x_e = m_t c_p \frac{dT_e}{dt} + \text{AH}, VC_f \frac{dx_e}{dt} \qquad \text{(E)}$$

Para densidad constante, $F_t = Q\rho$, F = QC, y $m_t = V\rho$. Por tanto, la Ec. (E) puede escribirse como

$$\frac{dT_e}{dt} = f_2(x_e, T_e) = \frac{T_f - T_e}{\bar{\theta}} - C_f \frac{(\Delta H_R)}{\rho c_p}\left[\frac{x_e}{\bar{\theta}} + \frac{dx_e}{dt}\right] \qquad \text{(F)}$$

Sustituyendo dx_e/dt por la Ec. (D), la Ec. (F) toma la forma

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{T_f - T_e}{\bar{\theta}} - \frac{\Delta H_R}{\rho c_p} kC_f(1 - \text{x,}) \qquad \text{(G)}$$

con las condiciones iniciales

$$T_e = T_0 \quad \text{Y} \quad C_e = C_0 = C_f \quad \text{cuando} \quad t = 0 \qquad \text{U-U}$$

Las Ecs. (D) y (F) pueden resolverse numéricamente con (H). Si usamos el método de Runge-Kutta para dos variables dependientes, x_e y T_e, las ecuaciones de trabajo para el elemento n de tiempo At son (siguiendo el procedimiento del Ej. 4-7):

$$k_0 = (\Delta t)f_1(x_{e_n}, T_{e_n})$$
$$m_0 = (\Delta t)f_2(x_{e_n}, T_{e_n})$$

etc., para k_1, k_2, k_3 y m,, m_2, m_3, como en el Ej. 4-7. Entonces,

$$x_{e_{n+1}} = x_{e_n} + \tfrac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3)$$
$$T_{e_{n+1}} = T_{e_n} + \tfrac{1}{6}(m_0 + 2m_1 + 2m_2 + m_3)$$

Los valores numéricos de las constantes son:

$$C_f = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol g/cm}^3 (3.0 \text{ mol k/m}^3)$$
$$T_0 = 373 \text{ K}$$
$$T_f = 298 \text{ K}$$
$$\frac{(C_f)\,\Delta H_R}{\rho C_p} = \frac{(3 \times 10^{-3})(-5 \times 10^4)}{1.0(1.0)} = -150 \text{ K}$$
$$\bar{\theta} = V/Q = \frac{18000}{60} = 300 \text{ s}$$

Además,

$$k = 4.48 \times 10^6 \exp\left(-\frac{62\,800}{R_g T_e}\right) \quad s^{-1}$$

donde R_g = 8.314 J/(mol g)(K).

Usando estos valores y seleccionando At = 10 s, la Ec. (D) indica que el primer incremento es

$$k_0 = 10 f_1(x_{e_0}, T_{e_0}) = 10\left[0 + 4.48 \times 10^6 \exp\left(\frac{-62\,800}{R_g(373)}\right)(1 - 0)\right] = 0.071$$

y de la Ec. (F),

$$m_0 = 10 f_2(x_{e_0}, T_{e_0}) = 10\left[\frac{T_f - T_e}{\bar{\theta}} - \frac{C_f\,\Delta H}{\rho c_p}\left(\frac{x_e}{\bar{\theta}} + \frac{dx_e}{dt}\right)\right]$$

$$= 10\left[\frac{298 - 373}{300} + 150(0 + 0.0071)\right]$$

$$m_0 = 10\left\{\frac{-75}{300} + 1.07\right\} = 8.2 \text{ K}$$

Continuando los **cálculos** para obtener k_1, k_2 y k_3 y m,, m_2 y m_3 [usando ecuaciones análogas a las Ecs. (4-12) a **(4-15)]** se obtienen los siguientes resultados para el primer incremento de tiempo:

$$x_{e_1} = 0 + \tfrac{1}{6}[0.071 + 2(0.084) + 2(0.088) + 0.1121 = 0.088$$

Por tanto, la conversión después de 10 s será 8.8% y la temperatura es

$$T_{e_1} = 373 + \tfrac{1}{6}[8.2 + 2(10.3) + 2(10.8) + 14.41 = 373 + 11 = 386 \text{ K}$$

Aplicando **cálculos** más precisos, tomando At = 0.1 s, dan valores de x_e = 0.091 y T_e = 384 K después de 10 s. Cálculos similares para incrementos de tiempo adicionales dan los resultados que se muestran en la Fig. 5-12 por medio de la curva punteada. Esta curva sugiere una conversión de estado estable que corresponde al punto C, tal como se determinó en el Ej. 5-4. Estos valores pueden comprobarse considerando las formas de estado estable de los balances de masa y energía, Ecs. (D) y **(F)**. Las derivadas con repecto al tiempo serán cero, por lo que las dos ecuaciones se reducen a

$$x_e = \frac{k\bar{\theta}}{1 + k\bar{\theta}} \qquad \text{(I)}$$

y

$$x_e = \frac{\rho c_p}{C_f\,\Delta H_R}(T_f - T_e) \qquad \text{(J)}$$

Estas expresiones son iguales a las Ecs. (5-31) y (5-33) desarrolladas en la Sec. 5-5 para la solución de estado estable. Por consiguiente, la resolución simultánea en términos de T_e y x_e dará 445 K (172 °C) y 98% de conversión, tal como se calculó en el Ej. 5-4. El estado estable corresponde al caso en el que la energía desprendida por la reacción balancea exactamente la energía requerida para calentar la alimentación a la temperatura T_e de la reacción. En este ejemplo empezamos con $T_e = T_0 = 373$ K, por lo que la temperatura de estado estable de 445 K es mayor que T_0. Si T_0 hubiera sido inferior a 73 + 273 = 344 K, el valor de estado estable hubiera sido menor (301 K), tal como lo muestra el Ej. 5-4.

Como una segunda ilustración de la operación semicontinua, considérese un tanque con agitación en el que la carga inicial contiene uno de los reactantes y el segundo se alimenta continuamente a la unidad. Este sistema permite tener flexibilidad en el control de la temperatura. Es muy útil cuando el calor de reacción es alto y resulta necesario controlar las temperaturas en límites muy estrechos. Al reducir la velocidad de alimentación, la variación de temperatura en el reactor puede mantenerse a cualquier valor deseado. Supóngase que no hay corriente de producto. Entonces, la descripción del reactor corresponde a la Fig. 4- 18 y el Ej. 4-15 corresponde a los cálculos de diseño para condiciones isotérmicas. Aquí estamos considerando un caso especial de operación no isotérmica. La Ec. (5-5) resulta aplicable con H'_e = 0. La Ec. (5-6) nos da *dh.* Para evaluar H'_f es conveniente tomar como referencia de la entalpía una conversión de cero y la temperatura del reactor T_e (variable). Supóngase que la conversión en la corriente de alimentación es cero. Entonces, el valor de H'_f por encima del estado de referencia es

$$H'_f = F_t c_p (T_f - T_e) \tag{5-37}$$

Sustituyendo estos resultados en la Ec. (5-5) se obtiene

$$F_t c_p (T_f - T_e)\, dt + U A_h (T_s - T_e)\, dt = m_t c_p\, dT + \Delta H_R (\mathbf{r} V)\, dt$$

o

$$F_t c_p (T_f - T_e) + U A_h (T_s - T_e) = m_t c_p \frac{dT}{dt} + \Delta H_R (\mathbf{r} V) \tag{5-38}$$

donde el calor transferido de los alrededores al reactor está expresado en términos de un coeficiente total de transferencia de calor U y del área de transferencia A_h.

Cuando el control de temperatura es crítico, la velocidad de reacción suele ser alta con respecto a la velocidad de transferencia de calor. Entonces, los factores que determinan el diseño son la velocidad de intercambio de energía con los alrededores, la temperatura de alimentación y la velocidad de alimentación. Bajo estas circunstancias, solamente se requiere el balance de energía. Se puede suponer que la reacción está en equilibrio termodinámico, por lo que no se necesitan ni la ecuación de velocidad ni el balance de masa. La velocidad de reacción en la totalidad del reactor es igual a la velocidad de adición del reactante en la corriente de alimentación. La cantidad $\mathbf{r}V$ es igual a $C_f Q_f$, y la Ec. (5-38) se tranforma en

$$m_t c_p \frac{dT_e}{dt} = F_t c_p(T_f - T_e) + UA_h(T_s - T_e) - \Delta H_R(Q_f C_f) \qquad (5\text{-}39)$$

La solución de esta expresión muestra cómo varía la temperatura con el tiempo para varias combinaciones de velocidades y temperaturas de alimentación, y velocidades de intercambio térmico. La conversión obtenida bajo estas condiciones es siempre el valor de equilibrio correspondiente a las condiciones al final del proceso. Esta aplicación se ilustra en el Ej. 5-6 con un problema práctico.

Ejemplo 5-6. Debe producirse hexametilentetramina (HMT) en un reactor semicontinuo, añadiendo una solución amoniacal (25%, en peso, de NH,) a una velocidad de 2 gpm (1.26 x 10^{-4} m^3/s), a una carga inicial de 238 gal (0.901 m^3)(a 25 "C) de una solución de formalina que contiene 42%, en peso, de formaldehído. La temperatura de la solución original de formaldehído se aumenta a 50 °C para iniciar la reacción. La temperatura del NH_4OH es de 25 °C. El calor de la reacción en fase líquida puede suponerse independiente de la temperatura y de la concentración y tomarse como -960 Btu/lb (-2.23 x 10^6 J/kg) de hexametilentetramina (HMT). Si el reactor puede operarse a una temperatura de 100 °C, la velocidad de la reacción es muy rápida, en comparación con la velocidad de la transferencia térmica al exterior. Las temperaturas mayores de 100 °C no son deseables, debido a la vaporización y aumento de la presión.

Se ha propuesto enfriar el reactor mediante serpentines internos por los cuales circule agua. El coeficiente total de transferencia entre la mezcla reaccionante y el agua de enfriamiento será de 85 Btu/(h)(pie^2)(°F)[483 J/(s)(m)*(K) o 0.483 kJ/(s)(m,$)^2$(K)]. La velocidad del agua en el serpentín es tal que su temperatura no varía, utilizandose un valor promedio de 25°C. Considerando los siguientes datos, calcule la longitud de un tubo de 1 plg de DE requerido para los serpentines.

Densidad de la solución amoniacal = 0.91 g/cm^3 (0.91 x 10^{-3} kg/m^3)

Densidad de la formalina (42%) a 25 °C = 1.10 g/cm^3 (1 .10 x $10^{-3}$$kg/m^3$)

Calor específico de la mezcla (supuesto constante), c_p = 1.0 Btu/(lb)(°F)[4.19 kJ/(kg)(K)]

Calor específico de la solución amoniacal al 25% de concentración, c_p = 1 .O Btu/(lb)(°F)[4.19 kJ/(kg)(K)]

La velocidad de la reacción inversa es insignificante.

SOLUCIÓN: Puesto que la velocidad de la reacción es muy rápida y la reacción es irreversible, el amoniaco en la corriente de entrada se convertirá completamente a HMT tan pronto como se añada al reactor, de acuerdo con la siguiente reacción

$$4NH_3 + 6HCHO \rightarrow N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$$

Puesto que se necesitan 4 moles de amoníaco por 6 moles de formaldehído, la cantidad total de amoníaco requerido para reaccionar con toda la carga de solucion de formalina será

$$(NH_3)_t = \frac{238(8.33)(1.10)(0.42)}{30}\frac{4}{6}(17) = 346 \text{ lb } (157 \text{ kg})$$

A partir de la velocidad de alimentación de amoníaco igual a 2 gpm, el tiempo total de la reacción será

$$t_t = \frac{346}{2(8.33)(0.91)(0.25)} = 91.3 \text{ min}$$

La superficie de transferencia térmica deberá ser suficiente para evitar que la temperatura exceda 100 °C. Por tanto, a 100 "C, dT/dt en la Ec. (5-39) sera cero. A temperaturas inferiores a 100 °C, la fuerza motriz $(T_e - T_s)$ será insuficiente para transferir la energía necesaria al serpentín para mantener constante la temperatura. Así, al iniciarse la adición de amoníaco, el primer término en el numerador de la Ec. (5-39), que es positivo para una reacción exotérmica, sera mayor que la suma del segundo a tercer términos, y, por tanto, la temperatura de la reacción aumentará. Desde un punto de vista practico, este periodo de calentamiento deberá reducirse a un mínimo, mediante la suspensión de flujo de agua de enfriamiento hasta que la temperatura llegue a 100 "C.

Pera determinar el área de transferencia requerida, debe usarse la Ec. (5-39) cuando la temperatura es 100 °C y $dT_e/(dt = 0$. De esta forma,

$$UA_h(T_e - T_s) = -\Delta H_R(QC_f)_{NH_3} + F_t c_p(T_f - T_e)$$

o

$$85A_h(100 - 25)1.8 = -\Delta H_R(Q_f C_f)_{NH_3} + F_t(1.0)(25 - 100)1.8 \qquad \text{(A)}$$

El calor de reacción es -960 Btu/(lb de HMT). En base al NH,, sabiendo que el peso molecular del HMT es 140,

$$\Delta H = -\frac{960(140)}{4} = -33\ 600 \text{ Btu/(mol lb de NH,)}$$
$$\text{o } -78\ 000 \text{ kJ/mol k}$$

Las velocidades de alimentación total y de NH, son

$$F_t = 2(60)(8.33)(0.91) = 910 \text{ lb/h } (0.114 \text{ kg/s})$$

$$Q_f C_f = F_t w_t/17 = 910(0.25)/17$$
$$= 13.3 \text{ mol lb de } NH_3/h \ (0.00168 \text{ mol k/s})$$

donde w_t es la fracción de NH, en peso en la alimentación.

Sustituyendo estos valores en la Ec. (A) y calculando el área de transferencia, se obtiene

$$A_h = \frac{-(-33\ 600)13.3 + 910(1.0)(-75)1.8}{85(75)1.8} = 28\ 3 \text{ pie}^2$$

En unidades SI,

$$A_h = \frac{-(-78000)(0.00168) + 0.114(4.19)(-75)}{0.483(75)} = 2\ 62\ \text{m}^2$$

Si el coeficiente de transferencia de calor es de 85, basado en el área exterior de los tubos, la longitud L de un serpentín de 1 plg de DE será

$$L\ 108\frac{28.3}{\pi D} - \frac{28.3(12)}{\pi} = \quad \text{pies}$$

Se puede determinar el tamaño aproximado del reactor observando que la masa total de la mezcla del proceso será

$$910\left(\frac{91.3}{60}\right) + 238(8.33)(1.10) = 3\ 560\ \text{lb}$$

Suponiendo que la densidad de la solución de HMT sea de 72 lb/pie^3, el volumen mínimo del reactor será de 50 pies^3. Un recipiente cilíndrico de 4 pies de diámetro y 6 de altura tendría un volumen con un 33% de capacidad en exceso. Si con el tubo de 1 plg se hiciera un serpentín de 3 pies de diámetro, se necesitarían aproximadamente 12 vueltas.

El tiempo necesario para aumentar la temperatura de la reacción de su valor inicial de 50 °C a 100 °C, puede obtenerse mediante la integración de la Ec. (5-39). Teniendo al agua cerrada, $UA_h(T_e - T_s)$ será despreciable, y la expresión se transforma en

$$\int_{T_0}^{T_e} \frac{dT_e}{F_t c_p(T_f - T_e) \quad \Delta H_R(Q_f C_f)} = \int_0^t \frac{dt}{(m_0 + F_t t)c_p}$$

en donde m_t ha sido reemplazado por $m_0 + F_t t$. La condición inicial es $m_t = m_0$ y $T_e = T$. Si ΔH_r y c_p no varían con la temperatura, la ecuación puede integrarse para obtener

$$-\frac{1}{F_t c_p} \ln \frac{-\Delta H_R(Q_f C_f) + F_t c_p(T_f - T_e)}{-\Delta H_R(Q_f C_f) + F_t c_p(T_f - T_0)} \ln \frac{'1\ m_0}{F_t c_p} \quad + \quad \frac{F_t t}{m_0} \qquad \text{(B)}$$

La Ec. (B) relaciona la temperatura y el tiempo durante el periodo de calentamiento. Sabemos que $T_0 = 50" + 253°$ y que $T_f = 25° + 273°$.
Además,

$$\Delta H_R(Q_f C_f) = -33\ 600(\ 13.3) = -449\ 000\ \text{Btu/h}$$

$$m_0 = 238(8.33)1.10 = 2180\ \text{lb}$$

Usando estos valores en la Ec. (B), el tiempo requerido para que T_e llegue a 100 °C es

$$-\frac{1}{1(910)}\ln\frac{449\,000+(910)(1)(25-100)(1.8)}{449\,000+(910)(1)(25-50)(1.8)}=\frac{1}{910(1)}\ln\frac{2\,180+910t}{2\,180}$$

$$\ln(1+0.418t)=-\ln\frac{326\,000}{408\,000}$$

$$1+0.418t=1.25$$

o bien

$$t=0.60\text{ h}\qquad\text{o }36\text{ min}$$

En resumen, la temperatura de la reacción aumentaría de 50 °C en 36 min después que se iniciara la adición de amoníaco, siempre que no se haga pasar agua por el serpentín de enfriamiento. Después de 36 min deberá iniciarse la circulación del agua por el serpentín para mantener la temperatura a 100 °C. Después de un tiempo total de 91 min se habrá agregado suficiente amoníaco para convertir todo el formaldehído en HMT.

5-7 Perfiles óptimos de temperatura

En las secciones anteriores calculamos la conversión, la selectividad y las temperaturas de diversos reactores en condiciones de una secuencia de temperaturas fija. Es decir, estas cantidades se determinaron por medio de los balances de energía y de masa aplicables a condiciones de operación *especificadas.* Otro tipo de problema en los reactores no isotérmicos es el cálculo de la secuencia de temperaturas que se requiere para un funcionamiento óptimo del reactor. Para sistemas de reacciones múltiples, esto significa generalmente que la secuencia de temperaturas debe producir una selectividad máxima para el compuesto deseado. Al final de la Sec. 5-4 se ofrecieron algunas conclusiones relativas a estas temperaturas óptimas. Para reacciones únicas (en la práctica, esto corresponde a una situación en la que las reacciones secundarias no son importantes), el problema consiste en determinar la secuencia de temperaturas que reduzca al mínimo el volumen de reactor (en un reactor de flujo) para una cierta conversión. Aunque discutiremos aquí los reactores de flujo, el problema análogo en un reactor por lotes consiste en reducir al mínimo el tiempo para una conversión dada.

El volumen mínimo se logrará cuando la velocidad de reacción sea máxima en cualquier posición del reactor [por ejemplo, véase la Ec. (3-18)]. La temperatura óptima en cualquier posición será aquella para la cual la velocidad sea máxima a cualquier nivel de conversión. Por tanto, la información básica para determinar las temperaturas óptimas es la relación $\mathbf{r}(T, x)$. Esta relación depende del orden de la reacción (cinética) y de la energía de activación.

Para una reacción *irreversible,* la Ec. (2-17) proporciona la velocidad de *desaparición* del reactante

$$\mathbf{r}(T, x) = A(e^{-E/R_gT})f(x) \tag{5-40}$$

donde $f(x)$ suele ser una función decreciente de x.[22] Puesto que E es positiva, la velocidad aumenta con la temperatura para cualquier composición. Por tanto, la secuencia óptima de temperaturas corresponderá a la temperatura más alta posible en la práctica. Esta conclusión es aplicable tanto a reacciones exotérmicas como endotérmicas. Las propiedades de los materiales de construcción y la posible importancia de las reacciones secundarias pueden limitar la temperatura.

Para una reacción reversible, la Ec. (5-40) se transforma en

$$r(T, x) = A(e^{-E/R_gT})f(x) - A'(e^{-E'/R_gT})g(x) \tag{5-41}$$

donde E' y g(x) son aplicables para la reacción inversa. La función g(x) es una función creciente de x, pues las concentraciones de los productos aumentan con la conversión. Para una reacción endotérmica, $E > E'$ (véase la Fig. 2-1). Nuevamente, la velocidad aumenta con la temperatura para cualquier conversión. Podemos establecer la conclusión de que, para reacciones *endotérmicas reversibles*, la secuencia óptima de temperaturas también corresponde a la temperatura máxima permisible.

Para una reacción *exotérmica reversible*,[23] E' debe ser mayor que E. Por tanto, la velocidad de la reacción inversa aumenta más rápidamente con la temperatura que la de la reacción directa. La Ec. (5-41) también muestra que la reacción inversa será lenta a conversiones bajas, mientras que la velocidad de la reacción directa será rápida. Para que la velocidad sea máxima a cualquier conversión, la temperatura debe ser alta con conversiones bajas, para utilizar la ventaja de la velocidad predominante de la reacción directa, y más baja con conversiones altas, cuando la velocidad de la reacción inversa es considerable. Por consiguiente, para reacciones exotérmicas reversibles, la secuencia óptima de temperaturas será aquella en la que la temperatura disminuye constantemente. Esto se ilustra en la Fig. 5-14, donde se grafica la velocidad *neta* de la Ec. (5-41) en función de la temperatura, con cada curva correspondiendo a una conversión constante. El programa de temperaturas óptimas se determina conectando los máximos de las curvas de velocidad y temperatura de la Fig. 5-14, que se muestra como línea punteada.

Supóngase que la corriente de alimentación a un reactor de flujo tubular no tiene conversión (x = 0) y que su temperatura máxima es T_A. La velocidad a la entrada del reactor corresponde al punto A de la Fig. 5-14. Si se requiere una conversión x_5, la velocidad a la salida del reactor correspondería al punto B. El requerimiento de un máximo en las curvas de velocidad-temperatura no puede lograrse en la primera parte del reactor debido a que la temperatura máxima es T_A. Por tanto, lo mejor que puede hacerse es operar isotérmicamente a T_A hasta llegar a la conversión del punto C, para después seguir la línea punteada hasta la conversión deseada. La trayectoria óptima de temperaturas es ACB *en* la Fig. 5-14. Si en lugar de usar la secuencia óptima de temperaturas, el reactor se opera isotérmicamente a la temperatura de la alimentación, la secuencia de velocidades de reacción sería la correspondien-

[22] Por ejemplo, para una reacción de primer orden con una concentración de alimentación de reactante C_f, $f(x) = C_f(1 - x)$.

[23] Esta descripción de las reacciones exotérmicas reversibles está basada en K. G. Denbigh en "Chemical Reactor Theory," Cambrigde University Press, 1965.

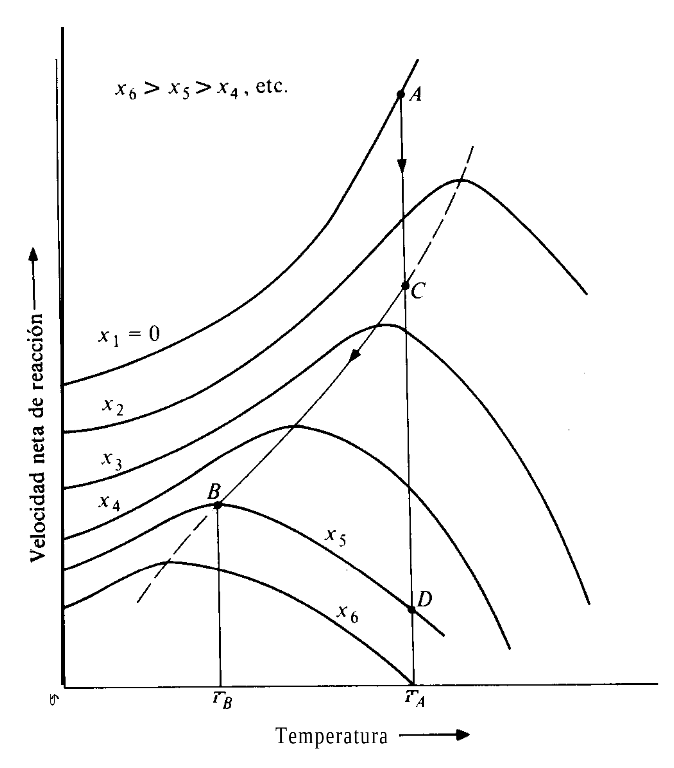


Fig. 5-14 Secuencia óptima de temperaturas para una reacción exotérmica reversible.

te a la línea vertical *ACD.* Estas velocidades serían más bajas que las de la secuencia óptima para cualquier conversión, excepto desde $x = 0$ a x en el punto C. Por tanto, el volumen de reactor sería mayor.[24]

Un reactor de tanque con agitación opera a temperatura y conversión constantes. Si la conversión requerida es x_5, la condición óptima, esto es, la velocidad máxima, requeriría que se operara a una temperatura T_B. Puesto que la velocidad en el punto *B* es inferior a la del punto A, el volumen del reactor de tanque con agitación sería mayor que el de tipo de flujo tapón. Estas conclusiones se demuestran en el Ej. 5-7.

Ejemplo 5-7. Existen muchas reacciones industrialmente importantes que son del tipo exotérmico reversible: la oxidación del SO_2, la hidratación del etileno para producir alcohol etílico y las síntesis del amoníaco y del metanol. Todas estas reacciones requieren un catalizador y la cinética de las reacciones catalíticas no se discuten sino hasta el Cap. 9. Sin embargo, podemos ilustrar el problema de temperaturas óptimas considerando una reacción gaseosa reversible de primer orden de la siguiente forma:

[24] El problema de temperaturas óptimas en diversos tipos de reactores ha sido estudiado con gran detalle; véase por ejemplo R. Aris, "The Optima1 Design of Chemical Reactors," **Academic Press,** New York. 1961.

$$A \rightleftharpoons B$$

$$r = kC_A - k' C_B, \text{ mol } k/(m^3)(s)$$

donde

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right) = 0.02 \exp\left(-\frac{29\,300}{R_g T}\right), (s)^{-1}$$

$$k' = A' \exp\left(-\frac{E'}{R_g T}\right) = 0.33 \exp\left(-\frac{46\,000}{R_g T}\right), (s)^{-1}$$

Si la constante de equilibrio K es igual a k/k' (véase la Sec. 2-7),

$$K = \frac{k}{k'} = 0.061 \exp\left(-\frac{E - E'}{R_g T}\right) = 0.061\left(\exp \frac{16\,700}{R_g T}\right)$$

A 873 K, K = 0.61, mientras que a 473 K, K= 4.3. Para una temperatura máxima permisible de 873 K para la alimentación y una velocidad de la misma de F_A (mol k/s) de reactante con una concentración C_{Af}, ¿cuál es el perfil óptimo de temperaturas en un reactor de flujo tapón? Se requiere una conversión de 60% y la concentración de alimentación de A es C_{Af} y C_{Bf} = 0. ¿Cuál sería el volumen de reactor requerido? Si el reactor operara isotérmicamente a 873 K, ¿cuál es el valor de V/F_A que se requiere para una conversión de 60%? Para simplificar los cálculos, desprecie el efecto de la temperatura sobre la concentración (esto es, suponga densidad constante).

Solución: Primero expresamos la velocidad en términos de la conversión (de A) observando que

$$x = \frac{C_{Af} - C_A}{C_{Af}} = \frac{C_B}{C_{Af}}$$

Por lo que,

$$r = C_{Af}\left[A(1 - x) \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right) - A'x \exp\left(-\frac{E'}{R_g T}\right)\right] \tag{A}$$

Si se diferencia la Ec. (A) con respecto a T (a conversión constante) y se establece que la derivada es igual a cero, se obtiene el siguiente requerimiento para la velocidad máxima:

$$\frac{x}{(1 - x)} = \frac{EA}{E'A'} \exp\left[-(E - E')/R_g T\right] \tag{B}$$

o bien,

$$T, \text{K} = \frac{(E' - E)/R_g}{\ln\left(\frac{A'E}{AE}\frac{x}{1 - x}\right)} = \frac{2010}{\ln\left(20.2\frac{x}{1 - x}\right)} \tag{C}$$

Tabla 5-8 Secuencia óptima de temperaturas para el Ej. 5-7.

Conversión x	Temperatura °C	Velocidad máxima r/C_{A_f}, $(s)^{-1}$	Velocidad a 873 K r/C_{A_f}, $(s)^{-1}$
0		3.52×0^{-4}	3.52×10^{-4}
0.1	2250	2.59×10^{-4}	2.59×10^{-4}
0.2	979	1.82×10^{-4}	1.82×10^{-4}
0.3	664	0.73×10^{-4}	0.73×10^{-4}
0.33	600	0.45×10^{-4}	0.45×10^{-4}
0.38		. . . . .	0
0.4	505	0.23×10^{-4}	
0.5	399	0.18×10^{-4}	
0.6	319	0.037×10^{-4}	

Resolviendo esta ecuación en términos de T para diferentes valores de x, se obtienen los resultados que se muestran en las dos primeras columnas de la Tabla 5-8. La temperatura óptima excede el límite de 873 K hasta llegar a una conversión de 0.33. Por tanto, la secuencia de temperaturas será una trayectoria isotérmica a 873 K hasta 33% de conversión, seguida de temperaturas decrecientes de la Tabla 5-8 hasta x = 0.60.

El volumen de reacción está dado por la Ec. (3-18). Parax = 0.33, la velocidad se obtiene con la Ec. (A) sustituyendo $T = 873$ K:

$$r = C_{A_f}\left[0.02 \exp\left(-\frac{29\,300}{R_g(873)}\right)(1-x) - 0.33 \exp\left(-\frac{46\,000}{R_g T}\right)(x)\right] \quad (D)$$

$$r = C_{A_f}[3.52 \times 10^{-4}(1-x) - 5.78 \times 10^{-4}x] \quad (E)$$

Para $x \geq 0.33$, los valores correspondientes de x y T aparecen en las dos primeras columnas de la Tabla 5-8, que se usan en la Ec. (D) para calcular r. Todas estas velocidades se muestran en la tercera columna de la tabla. Entonces, V/F_A puede obtenerse integrando la Ec. (3-18) con métodos gráficos, trazando $1/r$ en función de x_A de acuerdo con la ecuación

$$\frac{V}{F_A} = \int_0^{0.6} \frac{dx,}{r} \quad (F)$$

Los resultados indican que V/F_A es igual a $0.23 \times 10^4/C_{A_f}$ para x = 0 hasta 0.33, y $2.35 \times 10^4/C_{A_f}$ para x = 0.33 a 0.6. El valor total es

$$\frac{V}{F_A} = 2.58 \times 10^4/C_{A_f}, \quad m^3/(mol\ k/s)$$

Para un reactor isotérmico operando a 873 K, se puede aplicar la Ec. (F) con los valores de velocidades determinados a 873 K con la Ec. (E). Estas veloci-

dades se tabulan en la cuarta columna de la Tabla 5-8 y muestran un valor de cero en el momento en que la conversión llega a 0.38. En otras palabras, la conversión de equilibrio a 873 K es 38%. Independientemente del volumen del reactor, no es posible lograr la conversión de 60% requerida. Esta situación correspondería a una conversión x_6 en la Fig. 5-14. Se podría lograr una mayor conversión operando isotérmicamente a una temperatura más baja que 873 K. Sin embargo, el valor de V/F_A requerido para 60% de conversión, siempre sería mayor de 2.58 x $10^5/C_{Af}$.

Una variación continua de la temperatura como la que indica el Ej. 5-7 no es práctica. No obstante, se puede tender hacia el punto óptimo operando diferentes partes del reactor a diferentes niveles de temperatura (esto es, con cambios de temperatura discontinuos). Una de las formas de lograr esto consiste en dividir el reactor en secciones con interenfriadores entre las mismas (véase la Fig. 1-7*f*). Un aspecto importante de los cálculos óptimos es que, de esta manera, se conoce el volumen *mínimo* del reactor para una serie de condiciones específicas. Estos resultados pueden ser muy útiles para comparaciones de los funcionamientos reales.

PROBLEMAS

5-1. La hidrólisis en fase líquida de soluciones acuosas diluidas de anhídrido acético es un proceso de segundo orden (e irreversible) indicado por la reacción

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$$

Un reactor intermitente para efectuar la hidrólisis se carga con 200 L de solución de anhídrido a 15 °C y a una concentración de 2.16×10^{-4} mol g/cm³. El calor específico y la densidad de la mezcla reaccionante son esencialmente constantes e iguales a 0.9 cal/(g)(°C) y 1.05 g/cm³. El calor de reacción puede suponerse constante e igual a -50 000 cal/mol g. La velocidad de la reacción ha sido investigada en cierto intervalo de temperaturas; los siguientes son algunos resultados típicos:

t, °C	10	15	25	40
r, mol g/(cm³)(min)	0.0567*C*	0.0806*C*	0.1580*C*	0.380*C*

donde C es la concentración de anhídrido acético, en moles g por centímetro cúbico. (a) Explique por qué la expresión de velocidad puede escribirse como se muestra en la tabla, aun siendo la reacción de segundo orden. (*b*) Si el reactor se enfría de manera que la operación sea isotérmica a 15 °C, ¿qué tiempo se necesitaría para obtener una conversión de 70% del anhídrido? (c) Determine una expresión analítica para la velocidad de la reacción en términos de temperatura y concentración. (*d*) ¿Qué tiempo se requiere para una conversión del 70% si el reactor se opera adiabaticamente?

5-2. Se desea diseñar un reactor para la producción de aceites secantes por medio de la descomposdón de aceite de ricino acetilado; se desea una conversión del 70%. La carga inicial sera de 500 lb y la temperatura inicial de 340 °C como en el Ej. 5-1. De hecho, se seguirán todas las condiciones del Ej. 5-1, excepto que en lugar de operar en forma adiabática, se suministrara calor eléctricamente, mediante una bobina "Cal-red" de 1 plg de DE, sumergida en la

mezcla reaccionante. El suministro de potencia y la agitación en el reactor será de tal tipo, que la temperatura de la superficie del calentador se mantendra constante a 700 K. El coeficiente de transferencia de calor se puede tomar como igual a 60 Btu/(h)(pie^2)(°F). ¿Qué longitud deberá tener el calentador si la conversión deseada de 70% debe obtenerse en 20 min?

5-3. Se estudia la descomposición térmica (no catalítica) de acetaldehído,

$$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

en un reactor ideal de flujo tubular a una presión total constante de p_t atm. Suponga que al reactor entra vapor de acetaldehído puro a T_0 K y un estado estable de F g/s. El calor de reacción y el calor específico de la mezcla reaccionante pueden suponerse constantes e iguales a AH cal/mol g y c_p cal/(mol g)(°C). La velocidad de la reacción está dada por la ecuación de segundo orden

$$r = A(e^{-E/R_gT})p_A{}^2 \qquad \text{g mol/(s)(cm}^3\text{)} \tag{A}$$

donde E es la energía de activación en calorías por mol gramo y p_A es la presión parcial del acetaldehído en atmósferas. Si el reactor opera adiabáticamente, exprese la velocidad de reacción en términos de la conversión como única variable.

5-4. Se desea diseñar un reactor de flujo tubular para la producción de butadieno a partir de buteno por medio de la reacción de fase gaseosa

$$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$$

La composición de la alimentación es 10 moles de vapor por mol de buteno sin butadieno ni hidrógeno. El reactor opera a 2 atmósferas de presión con una temperatura de entrada (alimentación) de 1200 "F. La velocidad de reacción corresponde a una ecuación irreversible de primer orden, para la que la constante de velocidad K en función de la temperatura es:

T, K	922 (1200°F)	900	877	855	832
k	11.0	4.90	2.04	0.85	0.32

[(k = mol g de buteno que ha reaccionado/(h)(L)(atm)].

El calor de reacción puede considerarse constante e igual a ΔH_R = 23 360 cal/mol g. Análogamente, el calor específico de la corriente es constante e igual a 0.5 Btu/lb °R.

A. ¿Cuál sera el voiumen requerido para una conversión (de butenos) de 20% si el reactor opera isotérmicamente a 1200 °F con una velocidad de alimentación de la corriente de buteno más vapor de agua de 22 mol lb/h?

B. Se desea determinar la conversión en función del volumen de reactor (pie^3) para operación adiabática cuando la velocidad de alimentación es 2.0 mol Ib de buteno por hora y 20 mol Ib de vapor de agua por hora. Demuestre su habilidad para resolver este tipo de problema, calculando el volumen de reactor para conversiones (de butenos) de 10 y 20%. ¿Qué cambios se deben hacer en las condiciones de operación y así reducir el volumen requerido para una conversión dada?

5-5. Reconsidérese la planta piloto discutida en el Ej. 5-2 para la producción de cloruro de alilo. Se ha propuesto reducir el grado de verificación de la reacción secundaria que forma dicloropropano, por medio de un precalentamiento de la alimentación a 300 °C. Para obtener

un perfil de temperaturas axiales mas uniforme se **añade nitrógeno,** que es un gas inerte, a la alimentación, para obtener una composición que corresponde a 5 moles de N_2, 4 moles de C_3H_6 y 1 mol de Cl,. La velocidad total de alimentación será 0.85 mol lb/h. Si todas las demás condiciones permanecen iguales, calcule los perfiles de temperatura y conversión para un tubo de 20 pies de longitud. Coméntese este método de operación en comparación con el del Ej. **5-2,** con respecto a la selectividad y a la velocidad de producción del cloruro de alilo.

5-6. Considérese la secuencia de reacciones irreversibles a densidad constante

$$A + B \xrightarrow{k_2} C \qquad r_2 = k_2 C_A C_B$$

$$C \xrightarrow{k_1} D \qquad r_1 = k_1 C_c$$

Las constantes de velocidad son

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/R_g T}$$

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/R_g T}$$

El componente C es el producto deseado. La alimentación no contiene C o *D* y $C_A = C_{A_0}$, $C_B = C_{A_0}$.

(*a*) Si se emplea un reactor **tubular isotérmico,** desarrolle las ecuaciones para calcular la conversión de *A* para la cual se obtenga un rendimiento máximo de C, y para la temperatura constante a la que debe operar el reactor para lograr el valor mas alto posible del rendimiento **máximo** de C. (b) Desarrolle ecuaciones para predecir la conversión de *A* para la que se obtenga una selectividad **máxima** de C con respecto a *D.*

5-7. Repita el Prob. 5-6 para un reactor de tanque con agitación.

5-8. La descomposición de fosfina en fase gaseosa, que es irreversible y de primer orden, corresponde a la reacción

$$4PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

A un reactor de flujo tubular se alimenta fosfina pura a 1 atm y adiabáticamente con una temperatura de alimentación de 953 K. La reacción es endotérmica, ΔH_R = 23 900 J/mol de fosfina a 25 °C. Las capacidades caloríficas molares [J/(mol)(K)] son

$P_4(g)$	$C_p = 25.1 + 0.0040T$
$PH_3(g)$	$C_p = 28.0 + 0.027T$
$H_2(g)$	$C_p = 30.1$

La constante de velocidad k, s^{-1}, es la siguiente función de la temperatura:

$$\ln k = -27.94 + 2 \ln T - 43\ 672$$

¿Qué relación volumen a velocidad **molal** de alimentación (V/F) se requiere para obtener una conversión de 10% en una pasada por el reactor? ¿Cuál sería la conversión para el mismo valor de V/F si el reactor se operara isotérmicamente a 953 K?

5-9. El cracking en fase gaseosa de hidrocarburos ligeros es un proceso térmico (no catalítico) que requiere altas temperaturas. Puesto que las reacciones son endotérmicas, se debe suministrar energía para mantener estas temperaturas altas. Esto puede lograrse en parte **añadien-**

do vapor de agua a la alimentación pero, además, es aconsejable adicionar calor de los alrededores. Esto se lleva a cabo comercialmente construyendo el reactor en forma de una serie de tubos instalados en un horno (alambique de tubos).

Un estudio de laboratorio de este proceso de cracking indica que la conversión requerida puede obtenerse con un tubo de longitud L_L, diámetro d_L para una velocidad de alimentación de hidrocarburo F_L y una media diferencia de temperaturas $(T_w - T)_L$. T_w es la temperatura de la pared del tubo y T es la temperatura global de la mezcla reaccionante.

Es necesario ampliar el diseño de laboratorio a tamaño de planta piloto. Una ampliación exacta requerirla que los perfiles de temperatura radiales y axiales, que son adimensionales, fueran iguales en el laboratorio y la planta piloto. En forma aproximada, suponga que esta similitud es suficiente para que los balances adimensionales de energía del Cap. 5 sean los mismos.

¿Qué relaciones se requieren entre el diámetro del reactor, su longitud y la velocidad de alimentación, para que se obtenga la misma conversión en el reactor de la planta piloto y en el del laboratorio? Base la ampliación del diseño en los balances de masa y energía. No considere la caída de presión en la ampliación y desprecie el efecto de la presión sobre la velocidad de reacción.

5-10. Reconsidere el Ej. 5-3 para el caso en el que la composición de la alimentación sea N_2 = 50 mol %, C_3H_6 40 mol %, Cl_2 = 10 mol %. La temperatura de la alimentación será 300 °C, con todas las demás condiciones iguales alas del Ej. 5-3. Determine conversiones y temperaturas para volúmenes del reactor hasta de 0.5 pie'.

5-11. Una reacción irreversible de primer orden (en fase líquida) se lleva a cabo en un reactor continuo de tanque con agitación. La densidad es 1.2 g/cm³ y el calor específico es 0.9 cal/(g)(°C). La velocidad volumétrica de flujo es 200 cm³/s, y el volumen del reactor es 10 L. La constante de velocidad es

$$k = 1.8 \times 10^5 e^{-12\,000/R_g T} \quad s^{-1}$$

donde T está en grados Kelvin. Si el calor de reacción es ΔH_R = 46 000 cal/mol g y la temperatura de la alimentación corresponde a 20 °C, ¿cuáles son las temperaturas y conversiones posibles para una operación adiabática estable a una concentración de la alimentación igual a 4.0 mol g/L?

5-12. La reacción entre el tiosuifato de sodio y el peróxido de hidrógeno en solución acuosa diluida es irreversible y de segundo orden con respecto al tiosulfato.[25] La constante de velocidad es la siguiente función de la temperatura:

$$k = 6.85 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{18300}{R_g T}\right), \text{ cm}^3\text{/mol)(s)}$$

La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de H_2O_2 reaccionan con una mol de NaS_2O_3. El calor de la reacción a 25 °C es AH, = — 131 000 cal/mol g.

Los estudios experimentales de Kearns y Manning en un reactor de tanque con agitación se basan en las siguientes condiciones:

Volumen del reactor = 2790 cm³
Temperatura de alimentación = 25 °C
Velocidad de alimentación = 14.2 cm³/s

[25] Kearns, D. L. y Manning. .F. *S. AIChE J.* 15, 660 (1969).

Considere una operación adiabática y concentraciones de alimentación de 2.04 x 10^{-3} mol g/cm³ y 4.08 x 10^{-4} mol g/cm³ de tiosulfato y peróxido de hidrógeno, respectivamente. ¿Cuáles serían la conversión y la temperatura del efluente del reactor?

5-13. Los gases de escape de un motor de combustión interna contienen algo de combustible sin quemar y monóxido de carbono. La combustión puede continuarse si se instala un postquemador en la línea de escape. Suponga que dicho postquemador opera como un reactor de tanque con agitación en forma adiabática con un tiempo promedio de residencia de 9 s. Considere solamente la oxidación del CO y suponga que, con un exceso de aire, la oxidación es de primer orden e irreversible con la siguiente constante de velocidad:

$$k(s^{-1}) = 1.5 \times 10'' \exp\left(\frac{272}{R_g T}\right)$$

$$E = 272 \text{ kJ/mol}$$

Si los gases de combustión (considere que sus propiedades corresponden a las del aire) entran a 1073 K, ¿cuáles son los valores de estado estable de la temperatura y la conversión de CO en el efluente del postquemador?

5-14. Se desea evaluar el comportamiento dinámico de la reacción y del sistema de reactor del Ej. 5-4, con una condición inicial diferente a la del Ej. 5-5. Suponga inicialmente que el reactor contiene 18 x 10^{-3} m³ de solución, con una concentración de reactante de 3.0 mol k/m³ a una temperatura de 308 K. Determine las curvas de temperatura del efluente y conversión en función del tiempo. Calcúlense además la temperatura y conversión de estado estable.

5-15. Tal como se señaló en la Sec. 5-7, para reacciones reversibles exotérmicas, la elevación de la temperatura reduce la conversión máxima (de equilibrio), pero aumenta la velocidad directa. Para obtener la conversión máxima se necesita una temperatura alta a conversiones bajas (cuando la reacción inversa no es importante) y una temperatura baja a conversiones altas.

Considérese la reacción reversible de primer orden $A \rightleftharpoons B$, para la cual, a 298 K,

$$\Delta F^\circ_{298} = -2500 \text{ cal/mol g}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -20000 \text{ cal/mol g}$$

La mezcla reaccionante es una solución líquida ideal (densidad constante) a cualquier temperatura. (*a*) Suponiendo que ΔH^0 sea constante, trace una curva de la conversión de equilibrio en función de la temperatura desde 0 hasta 100 °C. (*b*) Si la constante de la velocidad directa es

$$k = 5 \times 10^8 e^{-12\,500/R_g T} \quad \text{min}^{-1}$$

determine la conversión en el efluente de un reactor isotérmico de flujo tubular, para el que la velocidad volumétrica de flujo es 10° L/min y el volumen corresponde a 1500 L. Calcule la conversión para una serie de temperaturas de 0 a 100 °C y grafique los resultados en la figura preparada para la parte (*a*). (c) Suponga que la temperatura máxima permisible es 100 °C, y que la concentración de *A* en la corriente de alimentación es 2 moles g/L (la alimentación no contiene B). Determine la conversión máxima que se puede lograr en el reactor de la parte (b), suponiendo que la temperatura puede variarse a lo largo de la unidad. Prepare primero las curvas (similares a la Fig. 5-14) de la velocidad neta en función de la temperatura a conversión constante para varios niveles de conversión. Después grafique el perfil de temperaturas óptimas, primero en forma de temperatura en función de la conversión y después como temperatura en función de V/Q

5-16. Considérense el mismo sistema reaccionante, la misma ecuación de velocidad, y la misma velocidad de alimentación y composición del Prob. 5-15. La reacción se va a llevar a cabo en dos reactores de tanque con agitación, cada uno con un volumen de 750 L. ¿Cuál deberá ser la temperatura (dentro del intervalo de 0 a 100 °C) en cada reactor, para obtener la conversión máxima en el efluente del segundo reactor? Puede ser útil usar el método gráfico (descrito en la Sec. 4-6) para reactores múltiples de tanque con agitación.

5-17. El reactor de HMT descrito en el Ej. 5-6 tiene que rediseñarse para que la temperatura aumente de 50 a 100 °C tan uniformemente como sea posible, a medida que se añade la solucion de amoníaco. Para lograr esto será necesario variar la velocidad de adición de amoníaco. El agua de enfriamiento fluirá a través de los serpentines durante todo el curso de la reacción. Determine la velocidad de alimentación en función del tiempo, y el tiempo requerido para añadir todo el amoníaco, de tal manera que se cumplan estos requerimientos operativos. Todas las demás condiciones son iguales a las del Ej. 5-6.

6

DESVIACIONES CON RESPECTO AL COMPORTAMIENTO IDEAL DE LOS REACTORES

En el Cap. 3 se desarrollaron las ecuaciones para calcular la conversión de dos casos extremos de mezclado: el reactor ideal de tanque con agitación, que equivale a un mezclado completo, y el reactor ideal de flujo tubular, que corresponde a una situación en la que no hay mezclado axial y a una velocidad uniforme en la dirección de flujo. También se señalaron las razones de las desviaciones con respecto al comportamiento ideal (véanse las Figs. 3-3 y 3-4). El objetivo de este capítulo es el de evaluar cuantitativamente el efecto de las desviaciones sobre la conversión. Si la velocidad y la velocidad local de mezclado (micromezclado) son valores conocidos y se puede integrar el balance diferencial de masa, es posible obtener una solución exacta para la conversión. Puesto que en los reactores reales no se dispone de una información tan completa, se hace necesario aplicar métodos aproximados, usando datos fácilmente obtenibles y modelos de mezclado. Es difícil medir velocidades y concentraciones dentro de un reactor, pero se pueden obtener datos en las corrientes de alimentación y de salida. Este tipo de datos finales o de respuesta consiste en medir el efecto observado en la corriente efluente cuando se varía la concentración de un componente inerte en la alimentación. En este capítulo, el tratamiento quedará restringido a una sola reacción en un reactor homogéneo operado isotérmicamente. El comportamiento no ideal en reactores heterogéneos se discutirá en el Cap. 13.

6-1 Conceptos y modelos de mezclado

Las desviaciones con respecto al flujo ideal pueden clasificarse en dos tipos. En uno de ellos, los elementos del fluido pueden moverse a través del reactor a diferentes velocidades causando canalizaciones y "zonas muertas". Para que ocurra este comportamiento, los elementos del fluido no deben mezclarse por completo localmente, sino que tienen que permanecer *segregados*, cuando menos en forma parcial, a medida que se mueven en el reactor. El otro tipo de desviación se refiere al grado de mezclado local o micromezclado. Por ejemplo, puede haber algo de mezclado o difusión en la dirección del flujo en un reactor tubular.

En la Sec. 6-3 se verá que las mediciones de respuestas pueden usarse para determinar la distribución del tiempo de residencia (DTR) de los elementos del fluido en un reactor. Sin embargo, la DTR no es suficiente para calcular tanto el grado de flujo segregado como la cantidad de micromezclado en el reactor. Por consiguiente, la información de tiempo de residencia no es suficiente, por lo general, para evaluar la conversión en un reactor no ideal. Dicho de otra forma, la DTR es afectada por ambos tipos de desviaciones. Puede haber un gran número de diferentes estados de mezclado, esto es, de diversos grados de flujo segregado, que den la misma DTR.[1,2] sin embargo, para cinéticas de primer orden, la diferencia entre los estados de mezclado no afecta a la conversión (Sec. 6-7). En este caso, la DTR proporciona toda la información necesaria para calcular una conversión correcta. Se puede usar cualquier modelo de mezclado que dé la DTR real, para calcular la conversión con una cinética de primer orden.

Se considerarán cuatro métodos para estimar las desviaciones con respecto al comportamiento ideal de los reactores. El primero consiste en determinar la DTR real en base a datos experimentales de respuesta, para calcular después la conversión suponiendo que el flujo está totalmente segregado (Sec. 6-8). Este modelo debe ser una buena aproximación para, por ejemplo, un reactor de flujo tubular, donde el flujo es laminar. No describiría un reactor de tanque con agitación casi ideal, pues en este caso el fluido esta casi completamente mezclado cuando entra al reactor. En estas circunstancias no se introduce un error con la aproximación de la DTR, pues se usa la distribución real. El error puede originarse en la suposición de flujo segregado cuando hay algún micromezclado; tal como se señaló, este error desaparece para cinéticas de primer orden.

Los otros tres métodos están sujetos a estos dos tipos de errores, puesto que se suponen tanto la DTR como el grado de micromezclado. Su ventaja consiste en que permiten una solución analítica para la conversión. En el *modelo de dispersión axial* el reactor se representa considerando que hay una difusión axial en un reactor de flujo tubular que, por lo demás, se comporta idealmente. En este caso se usa la DTR para el reactor real para calcular la mejor difusividad axial para el modelo (Sec. 6-5), y esta difusividad se utiliza para predecir la conversión (Sec. 6-9), Esta es una buena aproximación para la mayoría de los reactores tubulares con flujo turbulento, puesto que las desviaciones con respecto al funcionamiento de flujo tapón son pequeñas. En el tercer modelo, el reactor se representa por medio de una serie de tanques con agitación ideales del mismo volumen. Los datos de respuesta del reactor real se usan para determinar el número de tanques en serie (Sec. 6-6). Con esto se puede proceder

---

[1] Una buena parte del desarrollo de los conceptos de mezclado y tiempo de residencia en los reactores se debe a P. V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 93 (1958), y T. N. Zwietering, *Chem. Eng. Sci.*, 11, (1959).

[2] Aun cuando el flujo esté completamente segregado dentro del reactor, existirá un micromezclado completo en la salida. La conversión y otras propiedades del efluente de salida son valores promedio, basados en una corriente de mezclado completo. Zwietering ha usado el concepto de la localización en un reactor en el que hay mezclado completo, como parámetros para describir el estado de mezclado. Por ejemplo, en un reactor ideal de tanque con agitación se presenta un micromezclado completo a medida que entra la alimentación. En el caso extremo, cuando hay un flujo completamente segregado, existe micromezclado a la salida del reactor.

a evaluar la conversión con el método para tanques con agitación múltiples en serie (Sec. 6-10).

El modelo final es el reactor de flujo tapón con recirculación que se muestra en la Fig. 4-19 y se analizó en el Cap. 4 (Sec. 4-10). El reactor se comporta en sí mismo como de tipo tubular ideal, pero la corriente de recirculación produce mezclado. Cuando la velocidad de recirculación es alta, se logra un funcionamiento ideal de tanque con agitación y cuando la recirculación es cero resulta una operación de flujo tapón. Los datos de respuesta en el reactor real se usan para evaluar la velocidad de recirculación, para después estimar la conversión para un reactor de flujo tapón con esta velocidad de recirculación. Los cálculos de conversión para un reactor no ideal usando este modelo se ilustran en la Sec. 6-11.

En todos estos modelos, a excepción del de flujo segregado, que utiliza los datos de respuesta reales, esto es, experimentales, se usa un solo parámetro para describir los datos. Un parámetro no siempre proporciona una descripción adecuada. Si no es posible describir los datos experimentales de respuesta, por ejemplo, por medio de una sola difusividad axial, el modelo de dispersión puede no dar una conversión exacta. Se han propuesto[3] muchos otros modelos que, por lo general, son más complicados. Algunos emplean más de un parámetro para describir con más exactitud tanto la DTR como el grado de micromezclado en el reactor.

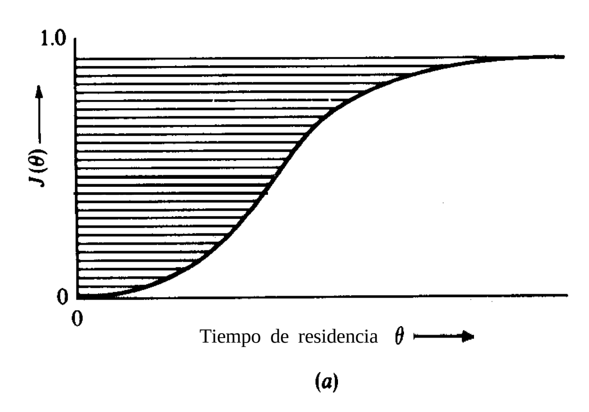
En la siguiente sección se discuten las funciones de la DTR, y en las Secs. 6-3 y 6-4 se evalúa la DTR en base a datos de respuesta con ilustraciones para reactores ideales.

6-2 Función de distribución de tiempos de residencia

El tiempo que transcurre para que una molécula pase por un reactor recibe el nombre de ***tiempo de residencia*** 13. Son dos las propiedades importantes de θ: el tiempo transcurrido desde que la molécula entró al reactor (su edad) y el resto del tiempo que estará en el reactor (su vida residual). Interesa principalmente la suma de estos dos tiempos, que es θ, pero es importante observar que el micromezclado sólo puede verificarse entre moléculas que tengan la misma vida residual; no es posible que las moléculas se mezclen en un cierto punto del reactor para después volverse a separar en un punto posterior y tener vidas residuales diferentes. La definición más conveniente de la ***función de distribución de tiempos de residencia*** es la fracción $J(\theta)$ de la corriente efluente que tiene un tiempo de residencia inferior a θ. Ninguna parte del fluido puede haber pasado por el reactor en un tiempo cero, por lo que, cuando $\theta = 0$, $J = 0$. Análogamente, ninguna parte del fluido puede permanecer indefinidamente en el reactor, por lo que J tiende a 1 a medida que θ tiende a infinito. Una gráfica de $J(\theta)$ en función de θ tiene las características que se muestran en la Fig. 6.1*a*.

Las variaciones de densidad, tales como las causadas por los gradientes de temperatura y presión, pueden afectar al tiempo de residencia y se adicionan a los efectos debidos a las variaciones de velocidad y micromezclado. En este capitulo se dis-

[3] L. A. Spillman y 0. Levenspiel, *Chem. Sci., 20, 247* (1965); R. L. Curl, *AIChE J., 9. 175* (1963); S. A. Shain, *AIChE J.*, 12, 806 (1966); H. Weinstein y R. J. Adler, *Chem. Eng. Sri., 22.65* (1967); D. Y. Ng y D. W. T. Rippin, *Chem. Eng. Sci., 22, 3, 247* (1967).



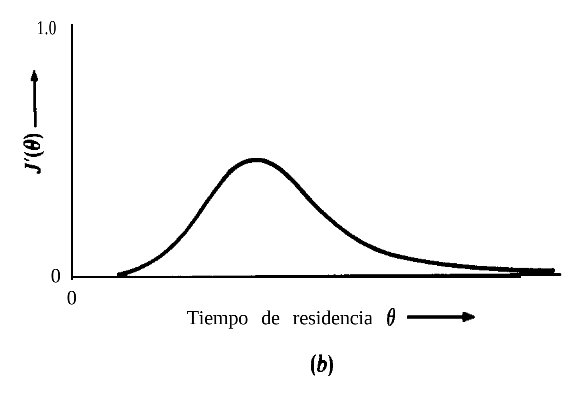


Fig. 6-1 Funciones de distribución del tiempo de residencia.

cutirá el **micromezclado,** por lo que se supondrá que la densidad de cada elemento del fluido permanece constante a medida que pasa por el reactor. Bajo estas condiciones, el ***tiempo medio de residencia,*** promediado para todos los elementos del fluido, está dado por

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q}$$

donde Q es la velocidad volumétrica de flujo. Para densidad constante, Q es igual para las corrientes de **alimentación** y de salida. En base a la **definición** de $J(\theta)$ podemos decir también que $dJ(\theta)$ es la fracción de volumen de la corriente **efluente** que tiene un tiempo de residencia entre θ y $\theta + d\theta$. Por consiguiente, el tiempo medio de residencia también se puede expresar como

$$\bar{\theta} = \frac{\int_0^1 \theta \, dJ(\theta)}{\int_0^1 dJ(\theta)} = \int_0^1 \theta \, dJ(\theta) = \frac{V}{Q} \tag{6-1}$$

El área sombreada de la Fig. 6-1*a* representa a $\bar{\theta}$.

La DTR también puede describirse en términos de la pendiente de la curva en la Fig. 6-1*a*. Esta función $J'(\theta) = dJ(\theta)/d\theta$, tendrá la forma típica de las curvas de distribución, tal como se muestra en la Fig. 6-lb. La cantidad $J'(\theta)d\theta$ representa la fracción de la corriente efluente con un tiempo dé residencia entre θ y $\theta + d\theta$. Sustituyendo $dJ(\theta)$ por $J'(\theta)d\theta$ en la Ec. (6-1), se obtiene una expresión para $\bar{\theta}$ en términos de $J'(\theta)$,

$$\bar{\theta} = \int_0^\infty \theta J'(\theta)\, d\theta \tag{6-2}$$

6-3 Distribuciones de tiempos de residencia a partir de mediciones de respuesta

La DTR de un determinado reactor y una cierta velocidad de flujo puede establecerse a partir de experimentos de respuesta. En estos experimentos se perturba la concentración de un trazador inerte en la corriente de alimentación y se mide su efecto en la corriente efluente. Las tres perturbaciones o variaciones más comunes son una función escalonada, una pulsación (onda cuadrada) y una onda sinusoidal. Se procederá a analizar las relaciones entre las curvas de tiempo-concentración y la DTR para las funciones escalonadas y las pulsaciones. El análisis de las perturbaciones sinusoidales es más complicado, aunque puede estudiarse en la literatura.'

Entrada de función escalonada. Supóngase que una corriente con una concentración molecular C_0 fluye por un reactor a una velocidad volumétrica Q constante. Imagine que a $\theta = 0$, todas las moléculas que entran a la alimentación están marcadas para distinguirlas de las moléculas que entraron antes de $\theta = 0$. Puesto que este proceso de identificación no cambia la concentración total, su valor será C_0 a cualquier nivel de θ. No obstante, la concentración C de las moléculas marcadas en el efluente sí variara con θ, pues algunas de ellas permanecerán más tiempo en el reactor. En la Fig. 6-2*b* y c se muestran las relaciones generales de concentración C/C_0 de entrada y salida (respuesta) para esta situación. La forma exacta de la curva de respuesta depende del estado de mezclado del sistema.

A un tiempo θ, cuando la concentración de las moléculas marcadas en el efluente es C, la velocidad de flujo de estas moléculas será CQ. Todas las moléculas marcadas habrán entrado al reactor en un tiempo inferior a θ. Por definición, $J(\theta)$ es la fracción del total de moléculas que tienen este intervalo de tiempo de residencia. Puesto que la velocidad total de flujo de las moléculas es C_0Q, el producto $C_0QJ(\theta)$ también describirá la velocidad de flujo de las moléculas marcadas. Igualando estas dos expresiones se obtiene

$$CQ = C_0QJ(\theta)$$

o

$$J(\theta) = \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{esc}} \tag{6-3}$$

[4] H. Kramers y G. Alberda, *Chem, Eng. Sci., 2, 173 (1953).*

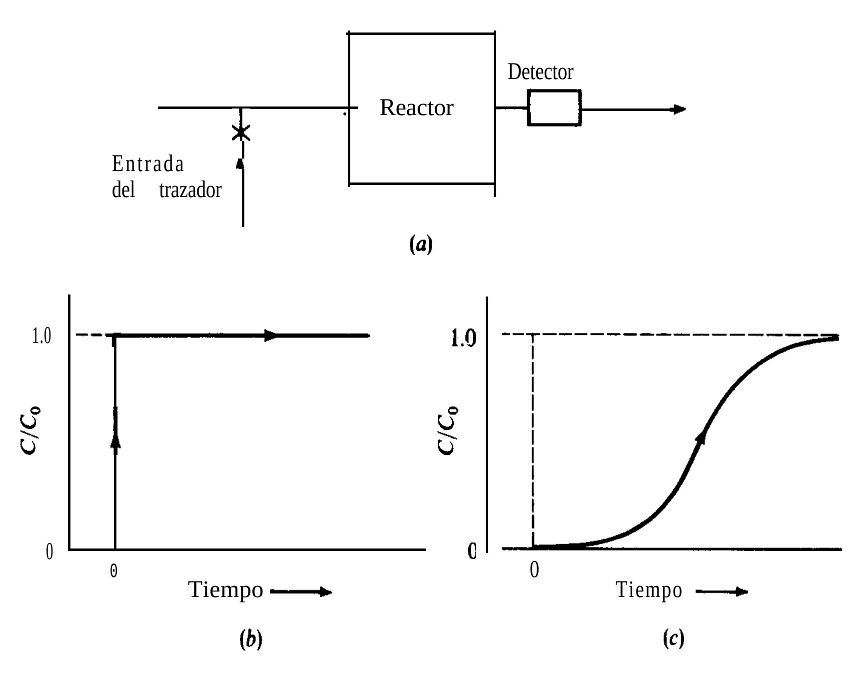


Fig. 6-2 Respuesta a una entrada de función escalonada: (*a*) aparato para estudios de entrada-respuesta, (b) entrada de función escalonada, (c) respuesta en el efluente.

En la práctica no es posible empezar a marcar en el instante en que las moléculas empiezan a entrar al reactor. Lo que se hace entonces es añadir una cantidad de una sustancia inerte miscible en la corriente de alimentación, utilizando un aparato como el de la Fig. 6-2*a*. Suponiendo que el trazador puede añadirse rápidamente, las moléculas trazadoras se mueven en el reactor en la misma forma que la corriente de alimentación, y cuando la detección del trazador en el efluente es rápida, los resultados experimentales son satisfactorios. En este tipo de experimento, la concentración del trazador en la alimentación toma el lugar de C_0 en la Ec. (6-3), y C es la concentración de moléculas trazadoras en un efluente. La descripción matemática de esta entrada de función escalonada es

$$C = \begin{cases} 0 & \text{para } t < 0 \\ C_0 & \text{para } t > 0 \end{cases} \qquad \text{a } z = 0 \tag{6-4}$$

La Ec. (6-3) muestra que la respuesta de C/C_0 a una entrada de función escalonada proporciona directamente la función $J(\theta)$. Este enfoque constituye un procedimiento experimental simple para medir la DTR para un reactor real.

Entrada de pulsación (onda cuadrada). Supóngase que el experimento de marcado se lleva a cabo en una forma diferente. En este caso, todas las moléculas estarán marcadas solamente para un intervalo de tiempo muy corto a $\theta = 0$. El total de moléculas marcadas sería

$$M = C_0 Q \text{ At}, \tag{6-5}$$

donde At, es el intervalo de marcado y C_0 es nuevamente la concentración total de moléculas. Esta entrada se muestra en forma gráfica en la Fig. 6-3 y se define matemáticamente como

$$C = \begin{cases} 0 & \text{para } c < 0 \\ C_0 & \text{para } 0 < t < \text{At,}, \qquad \text{a} \quad z = 0 \\ 0 & \text{para } t > \text{At,} \end{cases} \tag{6-6}$$

La variación de tiempos de residencia de las moléculas en el reactor dispersara la pulsación de entrada, dando una curva de respuesta como la que muestra la Fig. 6-3b. Para evaluar la DTR se procede como antes y se formulan dos expresiones para las moléculas marcadas a un cierto tiempo θ. Puesto que C es la concentración de las moléculas a θ, el número de dichas moléculas que salen del reactor en el periodo de θ a $\theta + d\theta$ será $CQd\theta$. Todas las moléculas marcadas en el efluente tendrán un tiempo de residencia θ a $\theta + d\theta$, pues solamente se introdujeron a $\theta = 0$. Por definición, la fracción de la corriente de salida que consta de dichas moléculas sera $dJ(\theta)$ o $J'(\theta)d\theta$. El numero de estas moléculas será $MJ'(\theta)d\theta$. Igualando las dos expresiones para el número de moléculas marcadas, se obtiene

$$CQ\, d\theta = MJ'(\theta)\, d\theta$$

o

$$J'(\theta) = \frac{(C)_{\text{puls}} Q}{M} \tag{6-7}$$

La Ec. 6-7 muestra que $J'(\theta)$ puede obtenerse a partir de la curva de respuesta medida para una entrada de pulsación. En la practica, en lugar de marcar las moléculas, esta curva se obtiene introduciendo en la alimentación, tan rápidamente como sea

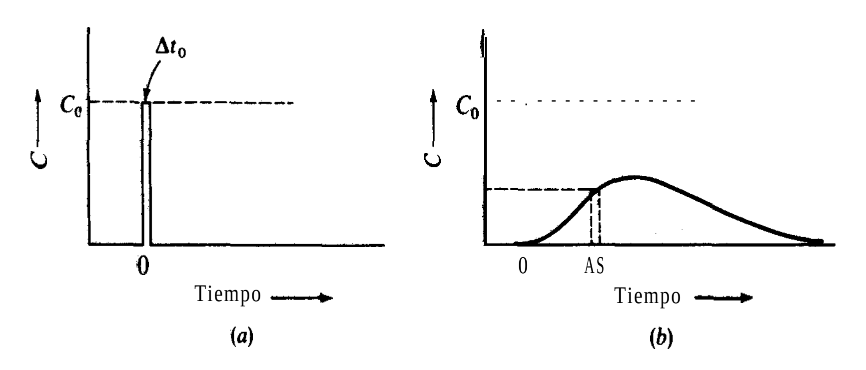


Fig. 6-3 Respuesta a una entrada de pulsación: (a) entrada de pulsación a la alimentación, (b) respuesta en el efluente.

posible, una pulsación de un trazador miscible, para detectar su concentración en el efluente (véase la Fig. 6-2*a*). La velocidad volumétrica de flujo sería conocida y puede calcularse M. Puesto que es difícil medir At, y C_0 con precisión, es preferible determinar M en base al área de la curva de respuesta; esto es,

$$M = Q \int_0^{\infty} C_{\text{puls}}\, d\theta \qquad (6\text{-}8)$$

Esto se basa en el hecho de que, en última instancia, todas las moléculas trazadoras aparecerán en la corriente de salida. Con esta expresión para M, la Ec. (6-7) se transforma en

$$J'(\theta) = \frac{C_{\text{puls}}}{\int_0^{\infty} C_{\text{puls}}\, d\theta} \qquad (6\text{-}9)$$

Con este resultado podemos evaluar $J'(\theta)$ para cualquier reactor, usando únicamente la curva de respuesta a una entrada de pulsación. Puesto que $dJ(\theta) = J'(\theta)d$, la Ec. (6-9) puede integrarse desde 0 hasta θ para obtener $J(\theta)$ en términos de C_{puls}. De esta forma,

$$J(\theta) = \int_0^{\theta} dJ'(\theta)\, d\theta = \frac{\int_0^{\theta} C_{\text{plus}}\, d\theta}{\int_0^{\infty} C_{\text{plus}}\, d\theta} \qquad (6\text{-}10)$$

La relación entre C_{esc} en función de θ y C_{puls} en función de θ puede obtenerse con las curvas de las Ecs. (6-3) y (6-7). La diferenciación de la Ec. (6-3) nos da

$$\frac{dJ(\theta)}{d\theta} = J'(\theta) = d(C/C_0)_{\text{esc}}/d\theta$$

Sustituyendo el valor de J' (θ) de la Ec. (6-7) se obtiene

$$C_{\text{plus}} = \frac{M}{Q}[d(C/C_0)/d\theta]$$

Reemplazando M en términos de Q y C_0 de la Ec. (6-5),

$$C_{\text{puls}}/C_0) = \Delta t_0 [d(C/C_0)_{\text{esc}}/d\theta] \qquad (6\text{-}11)$$

Por tanto, la curva de respuesta a una entrada de pulsación es proporcional a la derivada de la curva de respuesta a una entrada escalonada.

6-4 Distribuciones de tiempos de residencia para reactores con estados de mezclado conocidos

La curva de respuesta y la DTR para reactores con características de mezclado conocidas pueden predecirse sin necesidad de experimentos. Como ilustración, se desarrollará la DTR para un reactor de flujo tapón, un reactor ideal de tanque con agitación y un reactor tubular con flujo laminar.

Las características de un perfil uniforme de velocidades y la ausencia de mezclado axial en un ***reactor de flujo tapón*** requieren que el tiempo de residencia sea constante, $\theta = V/Q$. La curva de respuesta a una entrada de función escalonada corresponde a las curvas continuas de la Fig. 6-4. En base a la Ec. (6-3) se sabe que la curva de respuesta es igual a $J(\theta)$. Entonces, para $\theta < V/Q$, $J(\theta) = 0$ y para $\theta \geq V/Q$, $J(\theta) = 1$. La curva de entrada y respuesta para una entrada de pulsación correspondería a picos estrechos a $\theta = 0$ y $\theta = V/Q$, tal como lo muestra la Fig. 6-5 (líneas continuas). De acuerdo con la Ec. (6-7), la curva de respuesta es proporcional a J' (0).

Para un ***reactor ideal de tanque con agitación***, $(C/C_0)_{esc}$ puede calcularse aplicando el balance de masa, Ec. (3-1), para una entrada de función escalonada. El tercer término es cero, pues no hay reacción. A un tiempo θ después de que la concentración de trazador en la alimentación se aumenta a C_0, los otros términos de la Ec. (3-1) dan

$$C_0 Q \, \Delta\theta - CQ \, \Delta\theta = V \, \Delta C$$

donde C es la concentración del efluente a θ y ΔC es el cambio de concentración del trazador en el reactor durante $\Delta\theta$. Dividiendo entre $\Delta\theta$ y tomando el límite como $\Delta\theta \rightarrow 0$ se obtiene

$$\frac{dC}{d\theta} = \frac{Q}{V}(C_0 - C) = \frac{1}{\bar{\theta}}(C_0 - C) \tag{6-12}$$

Con la condición inicial C = 0 a $\theta \leq 0$, la solución de la Ec. (6-12) es

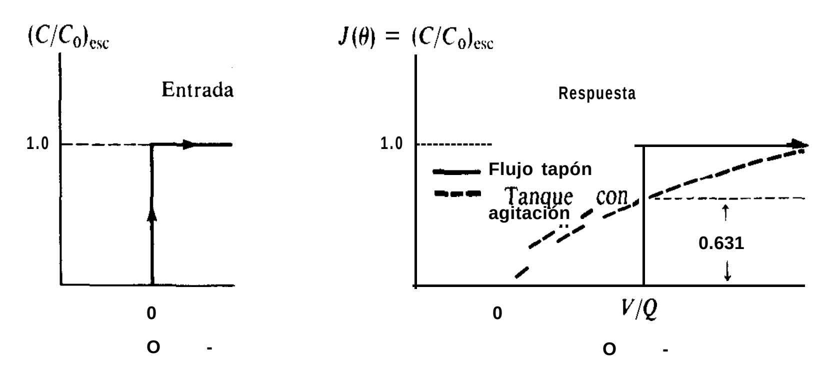


Fig. 6-4 Curva de respuesta a una entrada escalonada para reactores ideales.

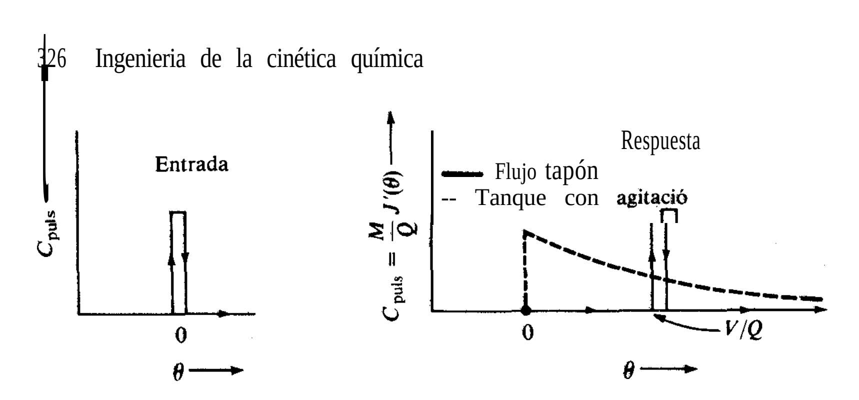


Fig. 6-5 Curvas de respuesta a una entrada de pulsación para reactores ideales.

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_{esc} = J(\theta) = 1 - e^{-(\theta/\bar{\theta})} \tag{6-13}$$

La curva descrita por la Ec. (6-13), que corresponde a la línea punteada en la Fig. 6-4, indica una amplia dispersión en los tiempos de residencia. El extremo asintótico muestra que unas cuantas moléculas permanecen en el reactor por un tiempo prolongado. A un tiempo medio de residencia de $\theta = V/Q$, $J(\theta) = 0.631$; es decir, el 63.1% de la corriente de salida tiene un tiempo de residencia inferior al valor medio.

Un análisis similar para una entrada de pulsación daría una curva de respuesta de C_{puls} en función de θ, pero es más fácil obtenerla diferenciando la curva $J(\theta)$ de la Fig. 6-4, o su equivalente, la Ec. (6-13). De esta forma, y en base a la Ec. (6-13),

$$J'(\theta) = \frac{1}{\bar{\theta}} e^{-(\theta/\bar{\theta})} \tag{6-14}$$

Sustituyendo esta expresión en la Ec. (6-7) se obtiene la respuesta para una entrada de pulsación:

$$C_{puls} = \frac{M}{Q}\frac{1}{\bar{\theta}} e^{-(\theta/\bar{\theta})} = C_0(\Delta t_0)\frac{1}{\bar{\theta}} e^{-(\theta/\bar{\theta})}$$

Esta ecuación muestra que C_{puls} será máxima cuando 6' = 0, y disminuirá continuamente hasta cero a medida que aumente θ. Esta curva de distribución, que se representa por medio de la línea punteada de la Fig. 6-5, indica que, para un reactor de tanque con agitación, el tiempo de residencia más probable [el mayor valor de $J'(\theta)d\theta$] está situado a $\theta = 0$.

La Fig. 6-4 es útil para determinar qué tan cercanamente concuerda un reactor real con una de las dos formas ideales. La curva de respuesta medida puede superponerse en la Fig. 6-4 para mostrar el grado de desviaciones con respecto al comportamiento de flujo tapón o de tanque con agitación.

Se ha mencionado que un reactor tubular con flujo *laminar* es una buena aproximación de flujo segregado. Si se desprecia al dispersión debida a la difusión molecular, la aproximación es exacta. Puesto que el flujo es segregado y se conoce el perfil de velocidades, es posible calcular la DTR.[5] Resulta instructivo comparar los

[5] El comportamiento de este tipo de reactor fue considerado por primera vez por K. G. Denbigh, *J. Appl. Chem.*, 1, 227 (1951), y H. Kramers y K. R. Westerterp "Elements of Chemical Reactor Design and Operation," Pág. 85, Academic Press, Inc., New York, 1963.

datos calculados con los de las formas ideales que se dan en la Fig. 6-4. La velocidad en dirección axial para flujo laminar es parabólica,

$$u(r) = 2\frac{Q}{\pi r_0^2}\left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] \tag{6-15}$$

donde r es la posición radial y r_0 es el radio del tubo. Puesto que u es una función de r, el tiempo de residencia también varía con r. Si la longitud del reactor es L, el valor de θ a cualquier nivel de r es

$$\theta = \frac{L}{u} = \frac{\pi r_0^2}{2Q}\frac{L}{[1-(r/r_0)^2]} \tag{6-16}$$

Puesto que $L\pi r_0^2 = V$, esta expresión toma la forma

$$\theta = \frac{V/Q}{2[1-(r/r_0)^2]} = \frac{\bar{\theta}}{2[1-(r/r_0)^2]} \tag{6-17}$$

Primero determinamos cómo varía la fracción de volumen del efluente con el radio r. Después usamos la Ec. (6-17) para reemplazar r con θ. La fracción del efluente con un radio entre r y $r + dr$ será

$$dJ(r) = dJ(\theta) = \frac{u(2\pi r\, dr)}{Q} \tag{6-18}$$

Nótese que la fracción $dJ(r)$ tendrá tiempos de residencia entre θ y $\theta + d\theta$. Por tanto, $dJ(r) = dJ(\theta)$.

Sustituyendo el valor de u en la Ec. (6-15) y simplificando se obtiene

$$dJ(\theta) = \frac{4}{r_0^2}\left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] r\, dr \tag{6-19}$$

Para reemplazar r con θ en esta expresión, diferenciamos la Ec. (6-17) y resolvemos para $r\,dr$ para obtener

$$r\, dr = \frac{\bar{\theta}}{4}\frac{r_0^2}{\theta^2}\, d\theta \tag{6-20}$$

Sustituyendo $1 - (r/r_0)^2$ de la Ec. (6-17) y $r\, rd$ de la Ec. (6-20) en la Ec. (6-19) se obtiene

$$dJ(\theta) = \frac{1}{2}\left(\frac{V}{Q}\right)^2\frac{d\theta}{\theta^3} = \frac{1}{2}\bar{\theta}^2\frac{d\theta}{\theta^3} \tag{6-21}$$

o

$$\frac{dJ(\theta)}{d\theta} = J'(\theta) = \frac{1}{2}\frac{\bar{\theta}^2}{\theta^3} \tag{6-22}$$

La integración de la Ec. (6-21) dará $J(\theta)$. El tiempo de residencia mínimo no es cero, sino que corresponde a la velocidad máxima en el centro del tubo. De la Ec. (6-17), esto corresponde a

$$\theta_{\min} = \frac{1}{2}\frac{V}{Q} = \frac{1}{2}\bar{\theta} \tag{6-23}$$

La integración de la Ec. (6-21) desde $\theta_{\min}$ hasta θ nos da

$$J(\theta) = \frac{1}{2}\bar{\theta}^2 \int_{\frac{1}{2}\bar{\theta}}^{\theta} \frac{d\theta}{\theta^3} = 1 - \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{\bar{\theta}}\right)^{-2} \tag{6-24}$$

La Ec. (6-22) o la (6-24) proporciona la función de DTR para un reactor tubular con flujo laminar.

En la Fig. 6-6 se ha graficado $J(\theta)$ en función de $\theta/\bar{\theta}$; se muestran también las curvas para los dos reactores ideales, tomadas de la Fig. 6-4. La comparación pone de relieve algunos puntos pertinentes al comportamiento de reactores. Aunque el reactor de flujo tapón puede ser una mejor representación del caso laminar que el reactor de tanque con agitación, la DTR para este último concuerda más cercanamente con la curva del reactor laminar para valores de $\theta/\bar{\theta}$ de aproximadamente 0.6 a 1.5. Sin embargo, no es posible que θ sea inferior a 0.5 en el caso de flujo laminar. Por tanto, la forma de tanque con agitación no es aplicable en la región de bajos valores de θ. A niveles altos de θ, las tres curvas tienden a coincidir. Las conversiones para estos reactores y los diversos modelos de un parametro se comparan en las Secs. 6-8 a 6-11.

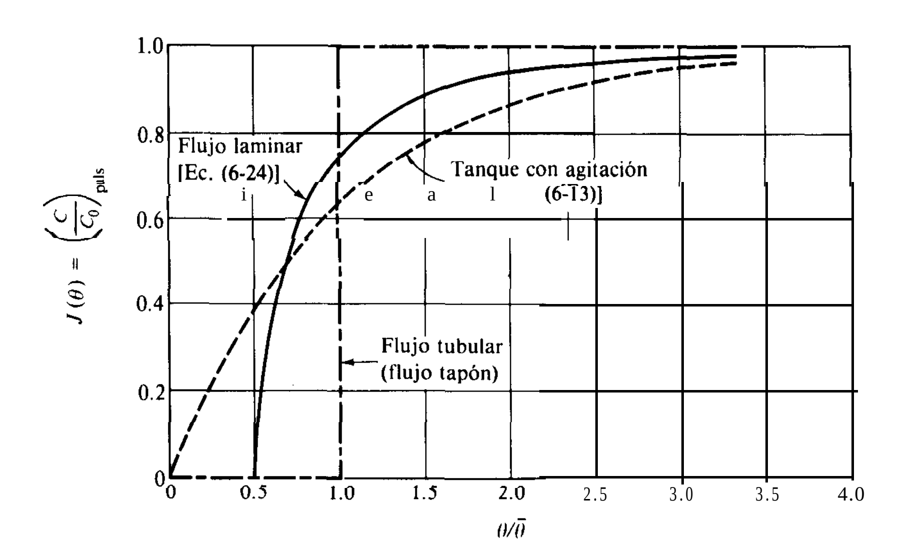


Fig. 6-6 **Distribución del** tiempo **de** residencia **en un reactor tubular de flujo laminar (flujo segregado).**

6-5 Interpretación de datos de respuesta mediante el modelo de dispersión

En este caso se desea determinar la difusividad axial a partir de mediciones de respuesta, como primer paso para usar el modelo de dispersión para cálculos de conversión. De acuerdo con este modelo, el reactor real puede representarse por medio de una unidad de flujo tubular, en la que la dispersión axial ocurre de acuerdo con la difusividad efectiva D_L. Se supone que la velocidad axial u y la concentración son uniformes a lo largo del diámetro, tal como sucede en un reactor de flujo tapón.

Supóngase que, a $\theta = 0$, se introduce una función escalonada de concentración C_0 de un trazador inerte en la alimentación. Resolviendo el balance transitorio de masa, es posible determinar la respuesta C/C_0 en función de θ y en términos de D_L. Al escribir la Ec. (3-1) para el balance de masa se omite el término de la reacción, pero se incluye la dispersión axial en los términos de entrada y salida. El resultado es

$$\left[\left(-D_L\frac{\partial C}{\partial z}+uC\right)\pi r_0^2\right]_z \Delta\theta - \left[\left(-D_L\frac{\partial C}{\partial z}+uC\right)\pi r_0^2\right]_{z+\Delta z}\Delta\theta = \pi r_0^2\,\Delta z\,\Delta C$$

Cancelando πr_0^2, dividiendo entre $\Delta z\ \Delta\theta$ y calculando el límite cuando Az $\rightarrow$ 0, se obtiene

$$D_L\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial \theta} \tag{6-25}$$

La condición inicial es

$$C = \begin{cases} 0 & \text{a } z > 0 \text{ para } \theta = 0 \\ C_0 & \text{a } z < 0 \text{ para } \theta = 0 \end{cases} \tag{6-26}$$

Si no hay dispersión axial en la línea de alimentación pero si se verifica en el lecho, la condición límite para z = 0 es

$$-D_L\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{>0} + u(C)_{>0} = uC_0 \qquad \text{a } z = 0 \text{ para } \theta \geq 0 \tag{6-27}$$

donde >0 indica la posición dentro del reactor a z = 0. Se ha demostrado[6] que la condición correcta en la salida es

$$\frac{dC}{dz} = 0 \qquad \text{a } z = L \text{ para } \theta \geq 0 \tag{6-28}$$

[6] P. V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.*, 2, 1 (1953); J. F. Wehner y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Sci.*, *6*, 89 (1959). Las condiciones límite para este tipo de problema han sido el tema de muchos reportes. Para un análisis del problema general, véase G. Standart, *Chem. Eng. Sci., 23, 645 (1968); C. Y.* Choi y D. D. Perlmutter, *Chem. Eng. Sci.*, 31, 250 (1976); W. D. Deckwer y E. A. Mahlmann, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 1221 (1976); E. Wicke, Chemical Reaction Engineering Reviews, *Adv. Chem.* Ser. (148), 75, American Chemical Soc.; Washington, D.C., (1975); K. B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, *13* (1961).

La solución con estas condiciones límite es difícil, pero se puede obtener una buena aproximación, especialmente cuando D_L es pequeña, sustituyendo en las Ecs. (6-27) y (6-28) la expresión

$$C = \begin{cases} C_0 & \text{a } z = -\infty \text{ para } \theta \geq 0 \\ 0 & \text{a } z = \infty \text{ para } \theta \geq 0 \end{cases} \tag{6-29}$$

La solución se obtiene mas facilmente efectuando la sustitución

$$\alpha = \frac{z - u\theta}{\sqrt{4D_L\theta}} \tag{6-30}$$

Entonces, la ecuación diferencial parcial (6-25) se convierte en la ecuación diferencial normal

$$\frac{d^2 C^*}{d\alpha^2} + 2\alpha\frac{dC^*}{d\alpha} = 0 \tag{6-31}$$

donde C* es la concentración adimensional C/C_0. Las condiciones límite son ahora

$$C^* = \begin{cases} 1 & \text{para } \alpha = -\infty \\ 0 & \text{para } \alpha = \infty \end{cases} \tag{6-32}$$

Las Ecs. (6-3 1) y (6-32) se pueden resolver facilmente para obtener C* en función de α, o de z y θ, por medio de la Ec. (6-30). Sustituyendo $z = L$ se logra la respuesta al final del reactor en función de θ; esto es

$$C^*_{z=L} = \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{esc}} = \frac{1}{2}\left[1 - \text{fer}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{uL}{D_L}}\frac{1-\theta/(L/u)}{\sqrt{\theta/(L/u)}}\right)\right] \tag{6-33'}$$

El tiempo medio de residencia0 es V/Q, o L/u. Por consiguiente, la Ec. (6-33) puede escribirse de tal manera que C/C_0 sea una función de D_L/uL (el recíproco del número Peclet) y $\theta/\bar{\theta}$,

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{esc}} = \frac{1}{2}\left[1 - \text{fer}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{uL}{D_L}}\frac{1-\theta/\bar{\theta}}{\sqrt{\theta/\bar{\theta}}}\right)\right] \tag{6-34}$$

[7] La ***función de error, fer,*** se define como

$$\text{fer}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-x^2}\,dx; \quad \text{fer}(\pm\infty) = \pm 1; \quad \text{fer}(0) = 0; \quad \text{fer}(-y) = -\text{fer}(y)$$

los valores de fer(y) pueden buscarse en tablas matemáticas; véase, por ejemplo. "Handbook of Chemistry and Physics," 4a. Ed., Pág. A-113, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio, 1964.

En la Fig. 6-7 se grafica la Ec. (6-34) con las curvas para varios valores de D_L/uL. Cuando $D_L/uL = 0$, no existe difusión axial y el reactor llena los requisitos de comportamiento de flujo tapón. La curva en la Fig. 6-7 para este caso es la respuesta de función escalonada que es de esperarse para un reactor de flujo tapón (véanse las Figs. 6-4 o 6-6). El otro extremo, $D_L/uL = \infty$, corresponde a una difusividad infinita (mezclado completo) y se obtiene el funcionamiento de tanque con agitación. La curva para $D_L/uL = \infty$ en la Fig. 6-7 es idéntica a la descrita por la Ec. (6-13) que se muestra en las Figs. 6-4 y 6-6. Las curvas entre estos dos extremos representan grados intermedios de mezclado axial. El uso del modelo de dispersión presupone que, en un reactor real, el estado de mezclado, que probablemente consta de flujo segregado y mezclado axial, puede representarse por medio de un determinado valor de D_L/uL.

En el Ej. 6-1 se evalúa D_L/uL con la curva de respuesta para el reactor de flujo laminar descrito en la Sec. 6-4 (Fig. 6-6). El Ej. 6-2 trata el mismo problema, pero con otros datos de respuesta.

Ejemplo 6-1. Determine qué tan bien concuerda el modelo de dispersión con el reactor de flujo laminar (flujo segregado) de la Sec. 6-4.

SOLUCIÓN: La Ec. (6-24) proporciona la DTR, o $(C/C_0)_{esc}$, para el reactor tubular de flujo laminar. Esta ecuación, que se muestra como línea punteada en la Fig. 6-7, constrasta notablemente con las curvas de dispersión.

Es evidente que la introducción de difusión axial no puede justificar la DTR dada por el flujo segregado. La forma de la curva punteada es tan diferente de las del modelo de dispersión, que no puede seleccionarse un valor de D_L/uL que sea siquiera aproximadamente correcto. En la Sec. 6-8, Tabla 6-1, se ilustra el efecto sobre la conversión del uso de un modelo que no prediga la DTR correcta.

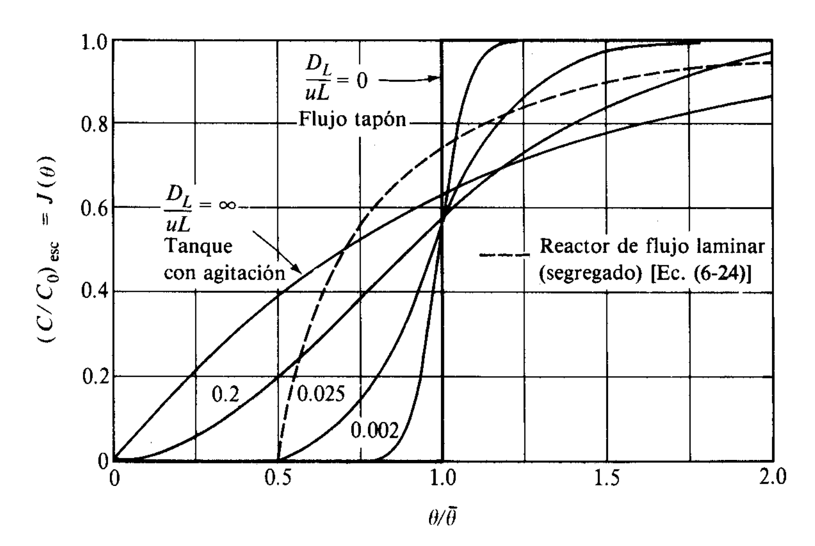


Fig. 6-7 Curvas de respuesta para el modelo de dispersión.

Tabla 6-1 Conversión en función de DTR para cinéticas de primer orden.
(k = 0.1 s-l, $\bar{\theta}$ = 10 s)

Tipo de reactor	Conversión	DTR
Reactor de flujo tapón	*0.63*	θ = 10 s. Fig. 6-6, línea punteada
Reactor tubular real	0.61	Fig. 6-9*b*
Reactor tanque con agitación	0.50	Fig. 6-6, curva punteada

Ejemplo 6-2. Las mediciones experimentales de respuesta en un reactor tubular continuo arrojan los siguientes resultados de DTR:

$\theta/\bar{\theta}$	0	0.5	0.70	0.875	1.0	1.5	2.0	2 5	3.0
$J(\theta)$	0	0.10	0.22	0.40	0.57	0.84	0.94	0.98	0.99

Determine qué tan bien concuerda el modelo de dispersión con la DTR de este reactor y evalúe una D_L/uL apropiada.

SOLUCIÓN: La Fig. 6-8 muestra los datos y curvas de DTR para dos valores de D_L/uL, calculados con la Ec. (6-34). En contraste con el Ej. 6-1, el modelo de dispersión concuerda con la DTR razonablemente bien. Para D_L/uL = *0.085*

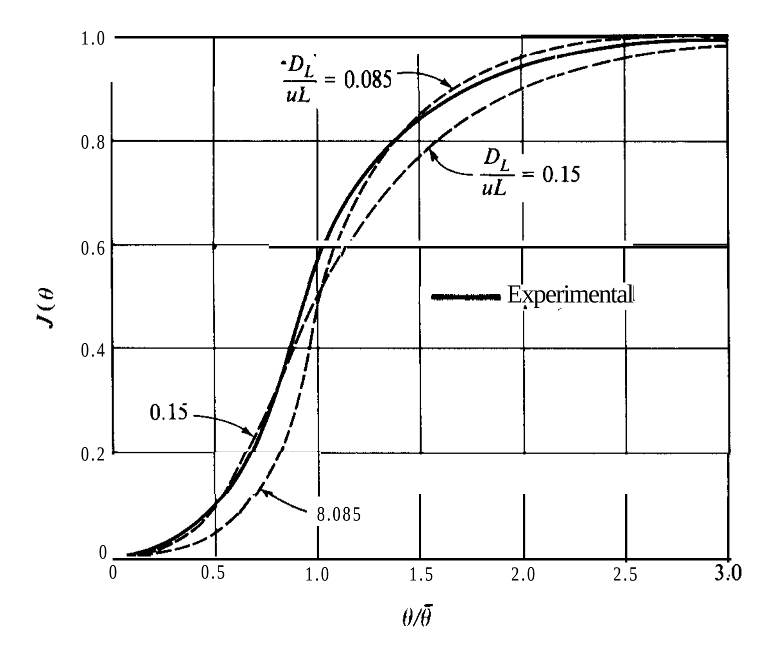


Fig. 6-8 Concordancia entre el modelo de dispersión y los datos de *DTR* (Ej. 6-2).

la concordancia es buena para valores altos de θ/θ, mientras que la curva para D_L/uL = 0.15 concuerda con valores bajos de θ/θ. En la Sec. 6-9 se usará un valor promedio de 0.117 para los cálculos de conversión.

6-6. Interpretación de datos de respuesta con el modelo de tanques con agitación conectados en serie

En el modelo de tanques con agitación conectados en serie, el reactor real se simula con n reactores ideales con agitación en serie. El volumen total de los tanques es igual al del reactor real. Por tanto, para una determinada velocidad de flujo, el tiempo medio de residencia total-es también el mismo. El tiempo medio de residencia por tanque es $\bar{\theta}_t/n$. La Fig. 6-9*a* describe esta situación. El objetivo consiste en determinar el valor de n para el que mejor concuerde la curva de respuesta del modelo con la curva de respuesta de la unidad real. Para lograr esto se debe desarrollar la relación entre $(C/C_0)_{esc}$ y n.

En la Sec. 6-4, Ec. (6-13), se encuentra el resultado deseado para n = 1. Se puede emplear el mismo método basado en un balance diferencial de masa para determinar (WC,,),,, para cualquier valor de n. El resultado (véase el Ej. 6-3) es la serie

$$(C_n/C_0)_{esc} = J_n(\theta) = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t}\left[1 + \frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} + \frac{1}{2!}\left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t}\right)^2 + \cdots + \frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t}\right)^{n-1}\right] \tag{6-35}$$

El número de términos en el paréntesis rectangular depende de n, siendo el último término el que corresponde a la potencia de $n\theta/\bar{\theta}_t$ ‘igual a $n - 1$. Por ejemplo, si n = 1, el último término sería 1, esto es, el mismo primer término del paréntesis rectangular. Este resultado sería igual a la Ec. (6-13).

La Fig. 6-9*b* es una gráfica de la Ec. (6-35) para diversos valores de n. La similitud entre las Figs. 6-7 y 6-9*b* indica que los modelos de dispersión axial y de tanques con agitaciím en serie dan la misma forma general para la curva de respuesta. La analogía es idéntica para n = 1, pues esta curva de la Fig. 6-9*b* concuerda exactamente con la de la Fig. 6-7 para una dispersión infinita, $D_L/uL = \infty$; ambas representan el comportamiento de un reactor ideal de tanque con agitación. La concordancia también es exacta para el otro extremo, es decir, el reactor de flujo tapón ($n = \infty$ en la Fig. 6-9*b* y D_L/uL = 0 en la Fig. 6-7). Las formas de las curvas para los dos modelos son más parecidas mientras más alto sea el valor de n.

El modelo de tanques con agitación conectados en serie no podría representar la DTR del reactor de flujo laminar de la Fig. 6-6. Sin embargo, los datos que se dan en el Ej. 6-2 pueden simularse en forma aproximada. La curva punteada de la Fig. 6-9*b* es una gráfica de esta DTR. Aunque no existe un valor entero[8] de n que coincida con

[8] B. A. Buffham y L. G. Gibilaro [*AIChE J.*, 14, 805 (1968)] han mostrado la forma en que se puede usar el modelo de tanques con agitación conectados en serie con valores no enteros de n, para obtener concordancia con los datos de DTR.

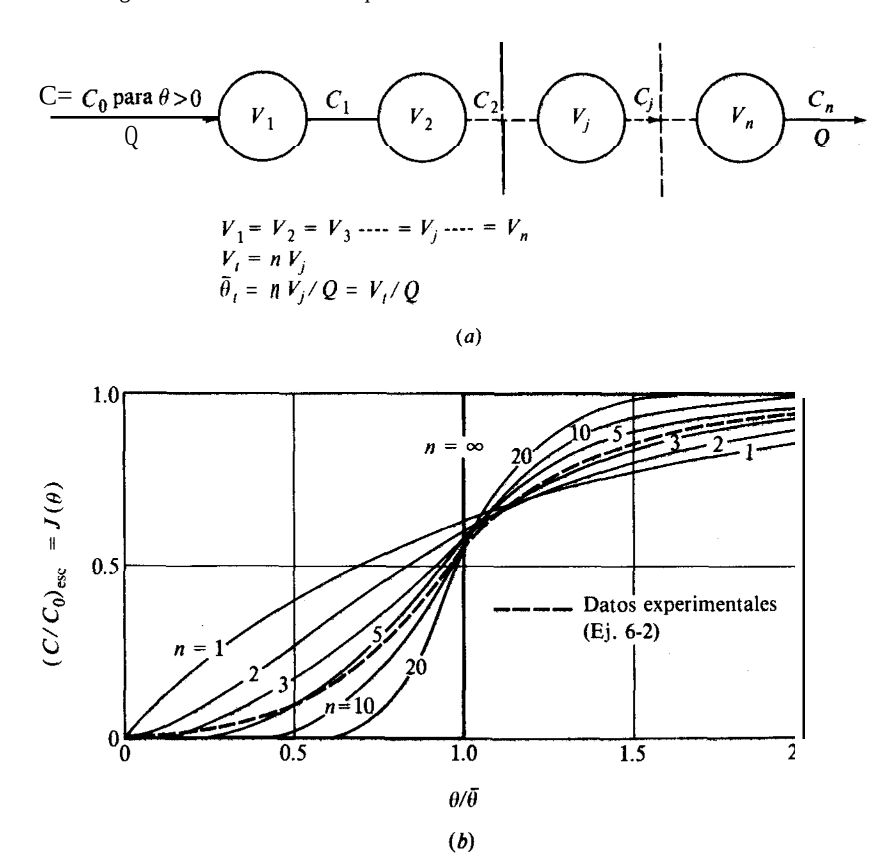


Fig. 6-9. (a) Reactores de tanque con agitación en serie; (b) curvas de respuesta para una serie de tanques con agitacih

esta curva para todos los niveles de $\theta/\bar{\theta}$, la curva para n = 5 proporciona en forma aproximada la forma correcta. La comparacibn de las Figs. 6-8 y 6-96 indica que existe práčticamente la misma desviación entre la curva de DTR experimenta1 y la calculada para cualquiera de estos modelos.

Ejemplo 6-3. Desarrolle la Ec. (6-35) obteniendo $(C_n/C_0)_{esc}$ para n = 2 y 3 y generalizando los resultados.

SOLUCIÓN: La Fig. **6-9*a*** describe una entrada de función escalonada para una concentración de trazador C_0 en una serie de reactores ideales de tanque con agitación. De acuerdo con la Ec. (3-1), el balance de masa en el reactor j de una serie de n, es

$$C_{j-1}Q - C_jQ = V_j\frac{dC_j}{d\theta}$$

o

$$\frac{dC_j}{d\theta} + \frac{n}{\bar{\theta}_t}C_j = \frac{n}{\bar{\theta}_t}C_{j-1} \qquad \text{(A)}$$

puesto que $\bar{\theta}_t = n V_j/Q$. La condición inicial es $C_j = 0$ a $\theta = 0$. Integrando formalmente la Ec. (A) con esta condición inicial, se obtiene

$$C_j = \frac{n}{\bar{\theta}_t} e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \int_0^{\theta} C_{j-1} e^{n\theta/\bar{\theta}_t} \, d\theta \tag{B}$$

La Ec. (B) puede integrarse para etapas sucesivas en un sistema de n etapas. Para la primera, $C_{j-1} = C_0$, por lo que

$$C_1 = C_0 \frac{n}{\bar{\theta}_t} e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \int_0^{\theta} e^{n\theta/\bar{\theta}_t} \, d\theta$$

o

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \tag{C}$$

Cuando sólo hay una etapa ($n = 1$) esto se transforma en el resultado ya conocido de un solo tanque. En general, la Ec. (C) da la respuesta en el efluente de la primera etapa de un sistema de n etapas.

Continuando con la segunda etapa, $C_{j-1} = C_1$ y esto esta dado por la Ec. (C). Por consiguiente, la Ec. (B) se transforma en

$$C_2 = \frac{n}{\bar{\theta}_t} e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \int_0^{\infty} C_0 (1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t}) e^{n\theta/\bar{\theta}_t} \, d\theta \tag{D}$$

Integrando se obtiene la respuesta en el efluente de la segunda etapa en una unidad de n etapas,

$$\frac{C_2}{C_0} = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \left(1 + \frac{n\theta}{\bar{\theta}_t}\right) \tag{E}$$

Para la tercera etapa ($j = 3$), C_{j-1} en la Ec. (B) pasa a ser C_2, tal como está dada en la Ec. (E). Procediendo como antes, se encuentra que la respuesta en el efluente de la tercera etapa es

$$\frac{C_3}{C_0} = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \left[1 + \frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} + \frac{1}{2}\left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t}\right)^2\right] \tag{F}$$

Por analogía con las Ecs. (C), (E) y (F), la respuesta en la cuarta etapa sera

$$\frac{C_4}{C_0} = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \left[1 + \frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} + \frac{1}{2}\left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t}\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t}\right)^3\right] \tag{G}$$

Por consiguiente, la Ec. (6-35) describe la respuesta en la etapa n de un sistema de n etapas.

6-7 Conversiones en reactores no ideales

La comparación de los reactores de flujo tubular y de tanque con agitación pone en evidencia el máximo efecto de la DTR sobre la conversión. La Fig. 4-15 muestra esta comparación para una cinética de primer orden y es evidente que las diferencias son considerables a altos niveles de conversión. Por ejemplo, cuando $k_1\bar{\theta} = 4.0$, la conversión en el reactor de tanque con agitación es 80%, mientras que en la unidad de flujo tubular es 98%. Las diferencias serían mayores para una cinética de segundo orden y más pequeñas para cinéticas de medio orden. Estas diferencias corresponden a los extremos de DTR descritos por los dos reactores ideales. Para un reactor que no tenga ninguno de estos comportamientos ideales, sino que muestre una DTR intermedia, la conversión quedaría situada entre los dos extremos.

El otro efecto asociado con un flujo no idea1 depende del grado de micromezclado. Tal como se mencionó en la Sec. 6-1, este error no existe para cinéticas de primer orden. Esto puede demostrarse en forma simple. Considérense dos elementos del fluido, de igual volumen, que se desplazan por un incremento ΔV de volumen del reactor: Se verifica una sola reacción con una velocidad igual a $kC\alpha$. Supóngase que la concentración de reactante es C_1 en un elemento y C_2 en el otro. Es fácil imaginar los dos extremos de micromezclado. En uno, los elementos están adyacentes entre si y se mezclan completamente a la entrada a A V, dando una concentración $(C_1 + C_2)/2$. Después, estos elementos fluyen a través del incremento A V del reactor en un esta lo de mezclado completo. En el otro caso los dos elementos no se mezclan en lo absoluto, sino que fluyen por el incremento con el mismo tiempo de residencia, reteniendo sus concentraciones individuales. La velocidad de reacción por unidad de volumen para un micromezclado completo es

$$\mathbf{r}_m = k\left(\frac{C_1 + C_2}{2}\right)^a$$

Para el caso de que no exista micromezclado (flujo segregado) es

$$\mathbf{r}_s = \tfrac{1}{2}(kC_1^a + kC_2^a) \tag{6-36}$$

La necesidad del factor ½ se origina en el hecho de que cada elemento ocupa la mitad del incremento de volumen. Para los mismos tiempos de residencia, el valor de V/Q, esto es, la relación de velocidades, basado en la Ec. (3-18), es igual a la relación de conversiones. De esta forma,

$$\frac{\Delta x_m}{\Delta x_s} = \frac{\mathbf{r}_m}{\mathbf{r}_s} = \frac{[(C_1 + C_2)/2]^\alpha}{(C_1^\alpha + C_2^\alpha)/2} \tag{6-37}$$

La evaluación de la Ec. (6-37) para diferentes valores de α muestra que

$$\frac{\Delta x_m}{\Delta x_s} = 1 \qquad \text{para } \alpha = 1 \text{ primer orden} \tag{6-38}$$

$$\frac{\Delta x_m}{\Delta x_s} > 1 \qquad \text{para } \alpha < 1 \tag{6-39}$$

$$\frac{\Delta x_m}{\Delta x_s} < 1 \qquad \text{para } \alpha > 1 \tag{6-40}$$

Por consiguiente, para cinéticas de primer orden, la conversión es siempre la misma cualquiera que sea el grado de micromezclado. Si la cinética es de segundo orden o mayor, entonces $\Delta x_m < \Delta x_s$, por lo que el micromezclado reduce la conversión. Para obtener una conversión máxima para un determinado tiempo de residencia con una cinética de segundo orden, es preferible contar con un reactor de flujo segregado. En contraste, para reacciones de medio orden, un reactor con micromezclado daría una conversión más elevada. El efecto del micromezclado sobre la conversión, cuando se trata de una cinética que no sea de primer orden, es generalmente inferior al efecto de la DTR, aunque pueden presentarse excepciones. Además, debe recordarse que las diferencias de temperatura en los reactores pueden afectar a la conversión isotérmica en mayor grado que las desviaciones causadas por la DTR o el micromezclado. En ejemplos posteriores se ilustrará la magnitud de estos efectos en casos representativos.

6-8 Conversiones de acuerdo con el modelo de flujo segregado

En el flujo segregado, la conversión en cada elemento está determinada por la relación tiempo-conversión, $x(\theta)$, a medida que el elemento se desplaza en el reactor. Esta relación está dada por las ecuaciones para un reactor por lotes del Cap. 2 (véase por ejemplo, la Tabla 2-10) de acuerdo con la cinética apropiada. Puesto que la conversión en cada elemento depende de su tiempo de residencia, para obtener la conversión en cada uno es necesario dividir el efluente en elementos en base a sus tiempos de residencia, esto es, de acuerdo con la DTR. La conversión en el elemento *i es* $x(\theta_i)dJ(\theta_i)$ o $x(\theta_i)J'(\theta_i)d\theta$. Por tanto, la conversión promedio en el efluente del reactor será

$$\bar{x} = \int_0^1 x(\theta)\, dJ(\theta) = \int_0^\infty x(\theta) J'(\theta)\, d\theta \tag{6-41}$$

Para ilustrar el uso de la Ec. (6-41), imagine que se utiliza la DTR para un reactor de tanque con agitación [Ec. (6-13)], pero suponiendo flujo segregado. Se desea calcular la conversión para una reacción irreversible de primer orden. La función $x(\theta)$ es, en base a la segunda línea de la Tabla 2- 10,

$$x(\theta) = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - e^{-k_1\theta}$$

Usando esta función en la Ec. (6-41) y el valor de $J'(\theta)$ de la Ec. (6-14), la conversión media es

$$\bar{x} = \int_0^\infty (1 - e^{-k_1\theta}) \frac{1}{\bar{\theta}} e^{-\theta/\bar{\theta}}\, d\theta = \frac{k_1\bar{\theta}}{1 + k_1\bar{\theta}} \tag{6-42}$$

En contraste, imagine que se supone un micromezclado completo. Entonces, para la misma DTR, se obtiene un reactor ideal de tanque con agitación. En este caso, la conversión para una reacción de primer orden está dada por la Ec. (4-17), que es idéntica a la expresión anterior para flujo segregado. Esto verifica la conclusión de la Ec. (6-38) de que el grado de micromezclado no afecta a la conversión para cinéticas de primer orden (siempre y cuando se use la DTR correcta). Se ha llevado a cabo[9] este mismo desarrollo para cinéticas de orden medio y segundo, y los resultados corroboran las Ecs. (6-39) y (6-40). Por ejemplo, la conversión resultó 78% para una reacción de segundo orden con flujo segregado y 72%, para un micromezclado completo, ambas en base a una DTR correspondiente a un reactor ideal de tanque con agitación. Estas cifras son para $k_2C_0\bar{\theta}$ = 10, que es el valor que da prácticamente el efecto máximo del micromezclado. Para reacciones de orden medio, el efecto máximo es casi el mismo, pero invertido. Estos resultados proporcionan una idea de la magnitud de las desviaciones causadas por el micromezclado.

Ejemplo 6-4. Considérese el reactor de flujo laminar descrito en la Sec. 6-4 y calcule la conversión para una reacción de primer orden para la cual k_1 = 0.1 s^{-1} y $\bar{\theta}$ = 10 s.

SOLUCIÓN: La DTR para este reactor está dada por la Ec. (6-22) o la Ec. (6-24). El flujo es segregado, por lo que la Ec. (6-41) es válida para calcular la conversión. Puesto que $x(\theta)$ para una reacción de primer orden es

$$x(\theta) = 1 - e^{-k_1\theta}$$

la Ec. (6-41) se transforma en

$$\bar{x} = \int_{\frac{1}{2}\bar{\theta}}^\infty (1 - e^{-k_1\theta}) \frac{1}{2} \frac{\bar{\theta}^2}{\theta^3}\, d\theta$$

Nótese que el límite inferior para el tiempo de residencia no es cero en este caso, sino que ½$\bar{\theta}$ = 5 s. Insertando los valores numéricos e integrando numéricamente se obtiene

$$\bar{x} = 50 \int_{5\text{ s}}^\infty (1 - e^{-0.1\theta}) \frac{d\theta}{\theta^3}$$

$$= 0.52$$

Para los mismos valores de $\bar{\theta}$ y k_1 el resultado para un flujo tapón [Ec. (4-17)] es

[9] H. Kramers y K. R. Westerterp, "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Pág. 87, Academic Press, Inc., New York, 1963; K. G. Denbigh, *J. Appl. Chem.*, 1, 227 (1951).

$$\bar{x} = 1 - e^{k_1\bar{\theta}} = 0.63$$

y para el tanque con agitación, Ec. (4-17) es

$$\bar{x} = \frac{k_1\bar{\theta}}{1 + k_1\bar{\theta}} = 0.50$$

Para calcular la conversión en este reactor de flujo laminar, la DTR de un reactor de tanque con agitación es mas apropiada que la de un reactor de flujo tapón. Esto no resulta evidente en la comparación de las tres DTR de la Fig. 6-6.

Ejemplo 6-5. Calcule la conversión para una reacción de primer orden (k = 0.1 s^{-1}, $\bar{\theta}$ = 10 s) usando la DTR del Ej. 6-2 y suponiendo un flujo segregado.

SOLUCIÓN: La Ec. (6-41) para este caso es

$$\bar{x} = \int_0^1 (1 - e^{-0.1\theta})\, dJ(\theta)$$

donde $J(\theta)$ está dada por los datos del Ej. 6-2. En la Fig. 6-10 se muestra una gráfica de $1 - e^{-0.1\theta}$ en función de $J(\theta)$. De acuerdo con la anterior ecuación para $\bar{x}$, el área bajo la curva, desde $J(\theta)$ = 0 hasta $J(\theta)$ = 1, es igual a la conversión. La evaluación de esta área da $\bar{x}$ = 0.61. Esto es mucho más aproximado al

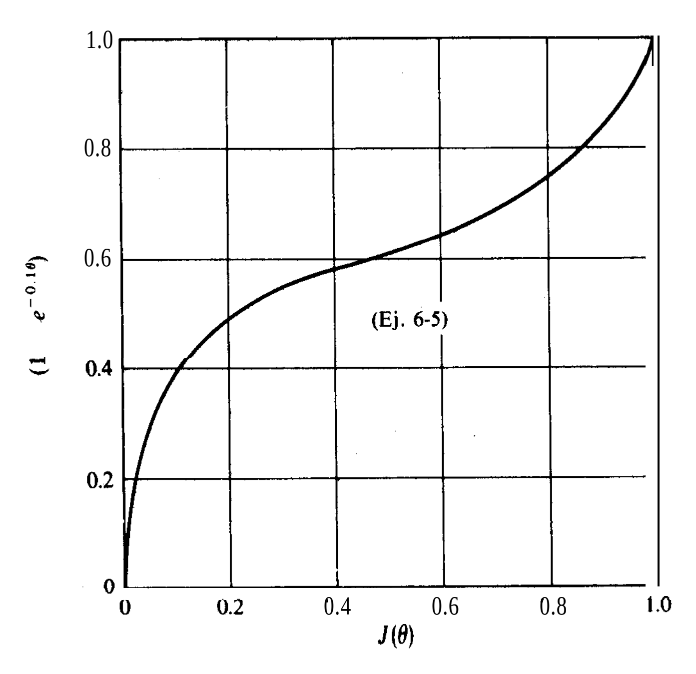


Fig. 6-10 Gráfica para el cálculo de la conversión de acuerdo con el modelo de flujo segregado.

resultado de 0.63 para flujo tapón, que el valor de un solo tanque con agitación de 0.50.

En la Fig. 6-9*b* se muestra la DTR para este caso. Esta figura indica que, para obtener una concordancia con los datos de DTR, se tendría que contar no con uno, sino con cinco tanques con agitación. Por tanto, la comparación de DTR confirma que un solo tanque noproporcionaría una buena simulación del reactor real. A partir de esto y del ejemplo anterior, es posible tener una idea de los efectos de la DTR sobre la conversión para cinéticas de primer orden. Los resultados se resumen en la Tabla 6-1 (Sec. 6-5).

6-9 Conversiones de acuerdo con el modelo de dispersión

En la Sec. 6-5 se usó un balance de masa de estado no estable para un reactor de flujo tubular (flujo tapón excepto para dispersión axial) para evaluar una difusividad efectiva. Se considerará ahora el problema de calcular la conversión cuando se verifica una reacción en un reactor de modelo de dispersión operado en condiciones de estado estable. Se escribe nuevamente un balance de masa, esta vez para estado estable, incluyendo los términos de la reacción y la dispersión axial. Como de costumbre, en este capítulo el tratamiento es para condiciones isotérmicas. Se considera ahora que se conoce la difusividad axial.

La Fig. 6-11 muestra una sección de Δz del reactor con un flujo ascendente de velocidad uniforme u. En base a la Ec. (3-1), un balance de masa alrededor de esta sección será

$$\pi r_0^2\left(-D_L\frac{dC}{dz}+uC\right)_z-\pi r_0^2\left(-D_L\frac{dC}{dz}+uC\right)_{z+\Delta z}-\mathbf{r}\,\pi r_0^2\,\Delta z=0$$

donde r es la velocidad de reacción. Dividiendo entre Az y calculando el límite cuando $\Delta z \to 0$ se obtiene

$$D_L\frac{d^2C}{dz^2}-u\frac{dC}{dz}-\mathbf{r}=0 \tag{6-43}$$

Nótense las similitudes y diferencias entre esta ecuación de estado estable y la del caso transitorio, Ec. (6-25). Las condiciones límite de estas expresiones son iguales, es decir, las Ecs. (6-27) y (6-28). Para una cinética de primer orden, la solución es directa. Introduciendo r = k_1C y usando una concentración adimensional C* = C/C_0 y una longitud de reactor z^* = z/L, se obtiene lo siguiente para la ecuación diferencial y las condiciones límite:

$$\frac{D_L}{uL}\frac{d^2C^*}{dz^{*2}}-\frac{dC^*}{dz^*}-k_1\bar{\theta}C^*=0 \tag{6-44}$$

$$C^*-\frac{D_L}{uL}\frac{dC^*}{dz^*}=1 \qquad \text{a} \quad z^*=0 \tag{6-45}$$

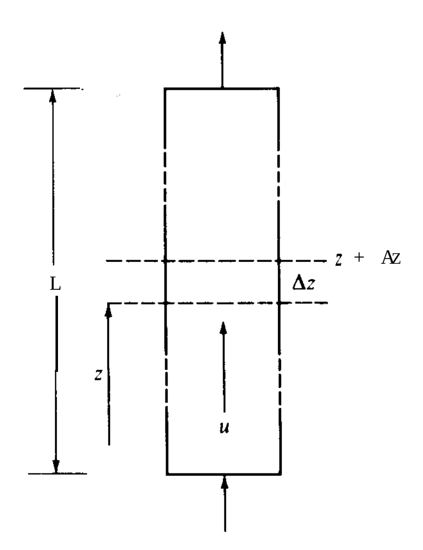


Fig. 6-11 Sección axial de un reactor de flujo tubular.

$$\frac{dC^*}{dz^*} = 0 \qquad \text{a} \quad z^* = 1 \tag{6-46}$$

donde $\bar{\theta} = L/u$. La solución de las Ecs. (6-44) a (6-46) da C en función de z. Evaluando esta función al final del reactor, $z = L$, se encuentra que

$$\frac{C}{C_0} = 1 - x = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 e^{-1/2\,(uL/D_L)(1-\beta)} - (1 \quad \beta)^2 e^{-(1/2)(uL/D_L)(1+\beta)}} \tag{6-47}$$

donde

$$\beta = \left(1 + 4k_1 \bar{\theta} \frac{D_L}{uL}\right)^{1/2} \tag{6-48}$$

Si se conocen D_L/uL y, desde luego, $k\bar{\theta}$, la Ec. (6-47) da la conversión pronosticada por el modelo de dispersión, siempre y cuando la reacción sea de primer orden. Para la mayor parte de las demás condiciones cinéticas se requiere resolver numéricamente la ecuación diferencial.[10]

Como se mencionó al principio, el modelo de dispersión, como otros modelos, está sujeto a dos errores: representación inadecuada de la DTR y una tolerancia inapropiada para el grado de micromezclado. Podemos evaluar el primer error para un caso específico usando el modelo de dispersihn y así obtener una solución alternada para el Ej. 6-5. El segundo error no existe para la cinética de primer orden. Sin embargo, en la Sec. 6-8 se indicó el valor máximo de este error para las cinéticas de medio y segundo órdenes.

---

[10] A. Burghardt y T. Zalesky [*Chem. Eng. Sci.*, 23, 575 (1968)] han estudiado las soluciones de la Ec. (6-43) para diversas formas de la ecuación de velocidad.

Ejemplo 6-6. En el Ej. 6-2 se encontró que $D_L/uL = 0.117$ proporcionaba la mejor concordancia entre el modelo de dispersión y la DTR reportada. Use este resultado para evaluar la conversión para una reacción de primer orden, con $k_1 = 0.1\ s^{-1}$ y $\theta = 10$ s.

SOLUCIÓN: De la Ec. (6-48),

$$\beta = [1 + 4(0.1)(10)(0.117)]^{\frac{1}{2}} = 1.21$$

Entonces, de la Ec. (6-47),

$$1 - x = \frac{4(1.21)}{4.88e^{0.90} - 0.0445e^{-9.45}} = 0.40$$

o

$$x = 0.60$$

Este resultado difiere poco del valor de x = 0.61 obtenido con la DTR real (Ej. 6-5). Se puede decir que la concordancia del modelo de dispersión con la DTR real es adecuada para cálculos de conversión.

6-10 Conversiones de acuerdo con el modelo de tanques con agitación conectados en serie

El balance de masa del componente reaccionante para el primero de una serie de reactores ideales de tanque con agitación [véase la Ec. (3-5)] es

$$C_0 - k\bar{\theta}_i C_1^{\alpha} = C_1 \tag{6-49}$$

donde $\bar{\theta}_i$ = tiempo medio de residencia (V/Q) para el primer reactor
C_1 = concentración del reactante en la corriente de salida del primer reactor
α = orden de la ecuación de velocidad

Si los demás reactores que están en serie con el primero tienen el mismo tiempo de residencia, el balance para el segundo reactor será

$$C_1 - k\bar{\theta}_i C_2^{\alpha} = C_2 \tag{6-50}$$

y para el último

$$C_{n-1} - k\bar{\theta}_i C_n^{\alpha} = C_n \tag{6-51}$$

Independientemente del valor de α, la serie de balances de masa puede resolverse numéricamente para obtener C_n y la conversión, siempre y cuando se conozca $k\theta_i$ y n. Para usar el modelo de tanques en agitación, n se determina de los datos de respuesta, tal como se ilustra en la Sec. 6-6.

Para una cinética de primer orden, la solución analítica de las Ecs. (6-49) a (6-51) se obtiene fácilmente; de hecho, la solución está dada por la Ec. (4-16). Para tiempos de residencia iguales en todos los reactores, $\bar{\theta}_i = \theta_t/n$, el resultado es

$$x = 1 - \frac{C_n}{C_0} = 1 - \frac{1}{(1 + k\bar{\theta}_t/n)^n} \tag{6-52}$$

Este modelo de comportamiento de un reactor se ilustra en el Ej. 6-7, al predecir la conversión a partir de la Ec. (6-52) para las mismas condiciones utilizadas en los Ejs. 6-5 y 6-6.

Ejemplo 6-7. Usando el modelo de tanques con agitación conectados en serie para simular la DTR del reactor descrito en el Ej. 6-2, obtenga la conversión para una reacción de primer orden en la cual $k = 0.1\ s^{-1}$ y $\bar{\theta} = 10$ s.

SOLUCIÓN: En la Sec. 6-6 se vio que cinco tanques con agitación conectados en serie concuerdan con la DTR del reactor. Con $n = 5$, la conversión en base a la Ec. (6-52) es

$$x = 1 - \frac{1}{[1 + 0.1(10)/5]^5} = 1 - \frac{1}{(1.2)^5} = 1 - 0.40 = 0.60$$

Este resultado es el mismo que se obtuvo con el modelo de dispersión. Además, se desvía muy poco del valor de $x = 0.61$ determinado con la DTR real (Ej. 6-5). En este caso, la DTR estimada obtenida con el modelo de dispersión o el de tanques en serie, es una representación satisfactoria de los cálculos de conversión.

6-11 Conversión de acuerdo al modelo del reactor con recirculación

En este modelo, el grado de mezclado en el reactor real se simula con un reactor de flujo con recirculación (véase la Fig. 4-19), con una relación de recirculación $R = Q_R/Q_e$. La evaluación de R a partir de datos de respuesta para un sistema no reactivo requiere la obtención de una ecuación que relacione la concentración del efluente (C_e) con el tiempo, con R como parámetro. Esta deducción se basa en la resolución de una ecuación diferencial parcial, tal como se considera en el Prob. 6- 18. La expresión resultante es análoga a la Ec. (6-34) para el modelo de dispersión y a la Ec. (6-35) para el modelo de tanques con agitación en serie. En la aplicación del modelo para cálculos de conversión podemos usar la Ec. (4-43) de la Sec. 4-10, que da la concentración C_e del efluente en términos de la relación de recirculación. Por tanto, si se sabe que un cierto valor de R representa la DTR del reactor real, resulta posible calcular la conversión. Ilustraremos la aplicación de estas ecuaciones en el Ej. 6-8.

Ejemplo 6-8. Calcule la reacción de recirculación en un reactor de flujo con recirculación, que se requiere para obtener una conversión del 61 % en el reactor real del Ej. 6-5.

SOLUCIÓN: Para la reacción de primer orden del Ej. 6-5, la integración de la Ec. (4-43) nos da

$$\frac{V}{Q_f} = -(R+1)\int_{C_1}^{C_e} \frac{dC}{k_1 C} = -\frac{R+1}{k} \ln\left(\frac{C_e}{C_1}\right) \tag{A}$$

Sustituyendo C_1 por la Ec. (4-44) y observando que $V/Q_f = \bar{\theta}$, se obtiene

$$\frac{k_1\bar{\theta}}{R+1} = \ln \frac{1 + R(C_e/C_f)}{(C_e/C_f)(R+1)} \tag{B}$$

La relación C_e/C_f es igual a C/C_0 en la nomenclatura de este capitulo. Resolviendo la Ec. (B) en términos de C_e/C_f, el resultado es

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_e}{C_f} = \frac{1}{(R+1)\exp[k_1\bar{\theta}/(R+1)] - R} \tag{6-53}$$

La Ec. (6-53) es el resultado [análogo a las Ecs. (6-47) y (6-52)] que expresa C/C_0 en términos del parámetro R del modelo.

Puesto que $x_e = 1 - (C_e/C_f)$, la Ec. (6-53) en términos de conversión es

$$x_e = 1 - \frac{1}{(R+1)\exp[k_1\bar{\theta}/(R+1)] - R} \tag{C}$$

Para $x_e = 0.61$ y $k_1\bar{\theta} = 0.1(10) = 0.1$, la Ec. (C) nos da:

$$R = 0.20$$

Podemos decir en conclusión que, un modelo de reactor con recirculación con una relación de reflujo de 0.2, corresponde a un modelo de dispersión con $D_L/uL = 0.117$ y a un modelo de tanques en serie con 5 tanques. Todos los modelos darían una conversión cercana al valor real de 61% para este caso de comportamiento muy aproximado al de flujo tapón.

Los resultados de los Ejs. 6-6 a 6-8 son para un caso específico, pero son representativos de la situación para muchos reactores. En las Secs. 6-7 y 6-8 se vio que los extremos de la DTR pueden tener efectos considerables sobre la conversión, especialmente a niveles de conversión altos. Sin embargo, con modelos relativamente simples para estimar la DTR, el error involucrado es pequeño. Expresado de otra forma, si un ingeniero utilizara un reactor ideal de tanque con agitación para simular una unidad casi ideal de flujo tubular, la conversión pronosticada tendría un error considerable. Sin embargo, si se empleara la DTR medida o un modelo razonable, el resultado sería aproximadamente correcto. El error residual se debería a la incertidumbre en el grado de micromezciado.

Tal como lo muestran las Figs. 3-3 y 3-4, en el flujo tapón o en el tanque con agitación pueden representarse distribuciones de tiempo de residencia muy diferentes a

las de la situación ideal. Por ejemplo, considérese un reactor de tanque con agitación para polimerizar un líquido viscoso, con dos serpentines concéntricos, tal como lo muestra la Fig. 6-12*a*. En este tipo de situación, el fluido situado entre los serpentines, o entre los serpentines y la pared del reactor, puede estar casi estacionario, mientras que el de la sección central estará bien agitado. En este caso, ni el modelo de tanques con agitación en serie ni el de dispersión concordará con la DTR real. Sin embargo, cuando se obtienen datos de respuesta, generalmente es posible desarrollar un modelo especial que concuerde con la DTR. De esta forma, una combinación de reactor de flujo tapón y de tanque con agitación ideal, tal como se muestra en la Fig. 6-12*b*, puede simular el reactor real. Las velocidades de flujo a cada reactor y sus volúmenes, proporcionan parámetros ajustables que pueden seleccionarse para concordar con los datos de respuesta. La conversión en la corriente de salida de una unidad de simulación puede calcularse combinando los resultados de cada reactor, ob-

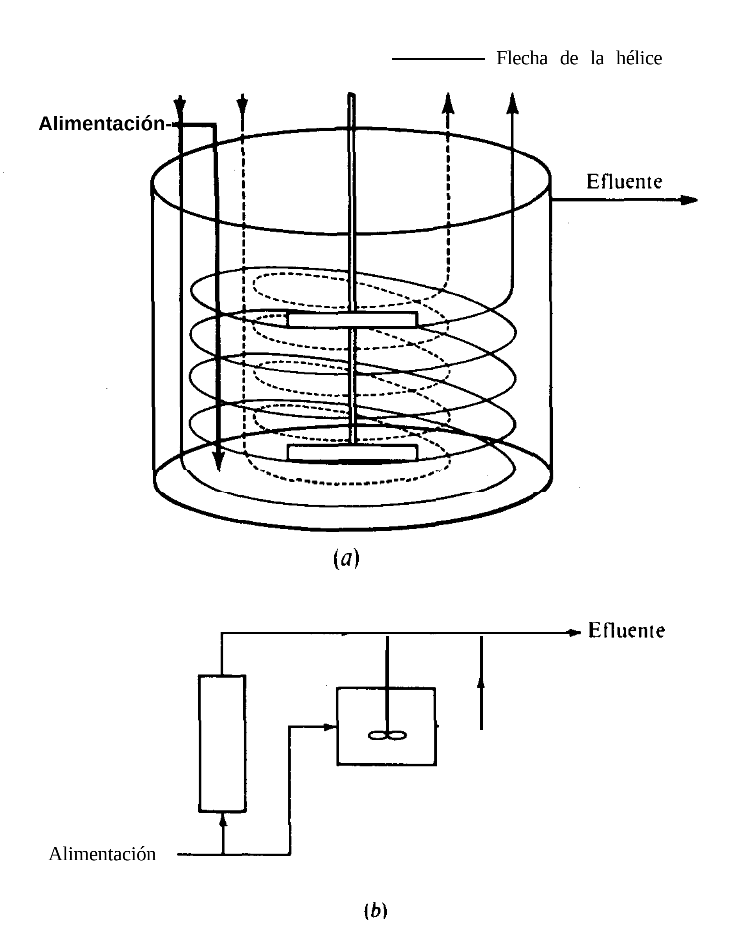


Fig. 6-12 Reactor de tanque para una polimerización y modelo de simulación: (*a*) reactor de polimerización, con dos serpentines concéntricos para enfriamiento, (*b*) modelo de reactor de unidades de flujo tapón y de tanque con agitación en paralelo.

tenidos de las Ecs. (4-17) y (4-18). Si este modelo es inadecuado, se pueden añadir otras unidades de flujo tapón o de tanque con agitación de volúmenes ajustables. Aunque en este capítulo sólo se han discutido reacciones homogéneas, la presencia de una segunda fase puede causar una DTR poco usual. Un ejemplo sorprendente es el reactor de lecho fluidificado (Sec. 10-6), en el que las partículas sólidas introducen características no ideales en el flujo de la corriente gaseosa.

Aunque la influencia del flujo no ideal sobre la conversión puede ser solamente un porcentaje pequeño, cuando el nivel de conversión es alto, el efecto sobre las subsiguientes unidades de separación puede ser considerable. Supóngase que la conversión con un modelo aproximado es 99%, pero al tomar en cuenta el flujo no ideal se reduce a 95%. Supóngase también que el producto debe tener una pureza de 99.5%. Los sistemas de separación que se usan después del reactor, serían considerablemente diferentes en ambos casos. Un sistema estaría diseñado para reducir la impureza de 1.0 a 0.5%. Claro está, los errores en las estimaciones de conversión, cualquiera que fuera su origen, tal como variaciones de temperatura, tendrían el mismo efecto.

Conviene recordar que en todo el Cap. 6 se ha supuesto una operación isotérmica. El problema no isotérmico es de tratamiento analítico difícil. Se puede decir que los efectos de la operación no isotérmica pueden ser mucho mayores que los efectos de mezclado considerados en este capítulo.

Denbigh[11] y Levenspiel[12] han descrito criterios útiles para decidir la importancia de las desviaciones (de conversión) con respecto al comportamiento ideal de flujo tubular. En el flujo laminar, la difusión molecular en dirección axial causa poca desviación si el reactor es razonablemente largo con respecto a su diámetro. La difusión molecular en dirección radial puede ser importante, especialmente para gases, pero sirve para contrarrestar la desviación con respecto al comportamiento ideal, causada por la distribución de velocidades. Es decir, la difusión radial tiende a hacer que el reactor se comporte más como una unidad ideal de flujo tubular. Para flujo turbulento, la difusión axial (que incluye ahora difusión turbulenta) puede ser importante. Su efecto puede despreciarse si el número de Reynolds es superior a 10^4 y la longitud es cuando menos 50 veces el diámetro del reactor. En el flujo turbulento, al igual que en el laminar, la difusión radial tiende a mejorar la exactitud del modelo de flujo tapón.

PROBLEMAS

6-1. Se quiere determinar la DTR de un reactor por medio de mediciones de concentración de un trazador. Con un sistema isotérmico de densidad constante, se obtienen los siguientes datos en respuesta a una pulsación de trazador adicionado a la alimentación:

t, min	0	5	10	15	20	25	30	35
Concentración del trazador g/cm³	0	3.0	5.0	5.0	4.0	2.0	1.0	0

[11] K. G. Denbigh, "Chemical Reactor Theory", Págs. 50-51, Cambridge University Press, New York, 1965.

[12] Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 2a Ed., Cap. 9, John Wiley & Sons, New York, 1972.

(*a*) Grafique tanto $J(\theta)$ como $J'(\theta)$ en función del tiempo en una misma figura. (b) ¿Cuál es el tiempo medio de residencia para la velocidad de flujo usada?

6-2. Se llevan a cabo mediciones de respuesta a una entrada de función escalonada de un reactor tipo tanque. Se obtienen los siguientes datos para una determinada velocidad volumétrica de flujo:

t, s	0	15	25	35	45	55	65	75	95
Concentración del trazador g/cm³	0	0.5	1.0	2.0	4.0	5.5	6.5	7.0	1.7

(*a*) Grafique la DTR expresada como $J(\theta)$ en función del tiempo-(b) Trace la curva de J' (0) en función del tiempo en la misma figura. (c) ¿Cuál es el valor de θ para esta velocidad de flujo?

6-3. Considere la DTR del Prob. 6-1 y determine (*a*) el valor de D_L/uL que proporcione la concordancia más exacta del modelo de dispersión con los datos y (b) el valor entero de n que dé mayor precisión cuando se usa el modelo de tanques en serie.

6-4. Una reacción en fase líquida se lleva a cabo comercialmente en una serie de tres reactores de tanques con agitación de volúmenes iguales, que operan isotérmicamente. Se planea reemplazar estos reactores con un solo reactor de flujo tubular. ¿Qué grado de dispersión se necesita en el reactor tubular para obtener la misma conversión que en el equipo de tanques con agitación, para un mismo valor de V_t/Q? Es decir, determine el vabr de D_L/uL suponiendo que el flujo del reactor tubular pueda representarse con el modelo de dispersión.

6-5. Repita el Prob. 6-3 para la DTR determinada en el Prob. 6-2.

6-6. Determine la DTR para un reactor isotérmico de flujo tubular en el cual hay un flujo laminar del líquido en un anillo de radio interno r_1 y radio externo $r_2(r_1/r_2 = \alpha)$. Desprecie la difusión molecular. La velocidad en la dirección axial para cualquier radio r (entre r_1 y r_2) está dada por

$$u(r) = A\left[1 - \left(\frac{r}{r_2}\right)^2 + \frac{1-\alpha^2}{\ln(1/\alpha)}\ln\frac{r}{r_2}\right]$$

Exprese la DTR, como $J(\theta)$, en términos del tiempo medido de residencia $\bar{\theta}$.

6-7. Se propone como modelo para la DTR del sistema del Prob. 6-1 un reactor ideal de tanque con agitación, seguido de una unidad de flujo tapón. La velocidad volumétrica de flujo y el volumen combinado de los dos reactores serán iguales que en el Prob. 6-1. ¿Qué relación de volúmenes de las unidades de flujo tapón y de tanque con agitación quedaría mejor representada por la DTR? Discuta lo adecuado del modelo.

6-8. La dispersión axial en un reactor de flujo tubular se vuelve menos importante a medida que aumenta la longitud del tubo (véase la Fig. 6-7). En un tubo empacado con partículas inertes para aumentar la turbulencia se verifica una reacción homogénea en fase gaseosa. El modelo de dispersión (Sec. 6-5) concuerda con el flujo de lechos empacados así como el de tubos vacíos, pero el parámetro adimensional del modelo es D_L/ud_p *en* lugar de D_L/uL (d_p *es el* diámetro de las partículas). Con la velocidad de flujo que se usa, el numero de Reynolds es 50. Con este valor de Re para gases, D/ud_p es aproximadamente 1 .O. El diámetro de las partículas es 1.0 cm.

Suponga que queremos obtener un flujo casi tapón y que esto se logra cuando la DTR corresponde a la de 10 tanques con agitación en serie. ¿Qué longitud de tubo se requerirá?

¿Cuánto más corto podría ser el tubo si nos conformáramos con más dispersión axial, lo que corresponde a una DTR de cinco tanques en serie?

6-9. Se planea usar un sistema en serie de un reactor de tanque con agitación y un reactor de flujo tapón para una polimerización isotérmica homogénea. Los dos reactores son de igual volumen. Se requiere tomar una decisión: ¿debe ir el reactor de flujo tapón antes o después del de tanque?

(a) Trace la DTR [en forma de $(C/C)_{esc}$ en función de θ] para ambos casos.
(b) ¿Será la conversión de monómero igual en ambos casos si las reacciones son de primer orden?
(c) ¿Serán las conversiones iguales si las reacciones son de segundo orden?

6-10. Calcule la conversión en un reactor tubular de flujo laminar para una reacción de segundo orden $A + B \rightarrow C$ para la cual $k_2 = 100$ cm^3/(mol g)(s) y $\bar{\theta} = 10$ s. La concentración de alimentación de ambos reactantes es la misma, 10^{-3} mol g/cm^3. Desprecie la difusión molecular al considerar que el flujo es segregado.

6-11. Calcule la conversión para el reactor de flujo laminar del Prob. 6-10, usando el modelo de dispersión para representar la DTR real y calcular la conversión. La solución que se requiere para la ecuación diferencial no lineal está dada por Burghardt y Zalesky, *Chem. Eng. Sci.*, *23, 575 (1968).*

6-12. Calcule la conversión para el reactor de flujo laminar del Prob. 6-10, usando el modelo de tanque con agitación en serie para representar la DTR.

6-13. Reconsidere el sistema del Prob. 6-10 con las mismas condiciones excepto que se compararán los volúmenes de diferentes reactores para obtener las mismas conversiones (con igual velocidad de flujo). Calcule la relación de volúmenes requerida para un reactor de flujo laminar y uno de flujo tapón para diversos niveles de conversión entre 0 y 100%. ¿Dependen los resultados de las concentraciones de alimentación y de la constante de velocidad?'

6-14. Repita el Prob. 6-13 para una reacción de primer orden para la cual $k_1 = 0.1$ s^{-1}

6-15. Se estudian las características de flujo de un reactor continuo, introduciendo repentinamente una cantidad de un trazador miscible en la corriente de alimentación. Las concentraciones del trazador en el efluente a diversos intervalos de tiempo después del instante de la adición son:

t, mm	0.1	0.2	1.0	2.0	5.0	10.	30
Concentración del trazador, mg/L	n.20	0.11	0.15	0.125	0.07	0.02	0.001

(*a*) ¿Con qué tipo de reactor ideal concuerda mejor el recipiente real? (b) Si se verifica una reacción isotérmica de primer orden ($k_1 = 0.15$ min^{-1}) en el recipiente, ¿qué conversión puede esperarse?

6-16. Se va a estudiar otra reacción de primer orden con la misma velocidad de flujo indicada en el Prob. 6-15. Las mediciones para esta reacción en un reactor de flujo tubular operando con el mismo tiempo medio de residencia, dan una conversión de 75.2%. (a) Calcule el valor de la constante de velocidad para esta reacción. (b) Calcule la conversión esperada para esta reacción en el reactor del Prob. 6-15. (c) ¿Se hacen algunas suposiciones para obtener la respuesta en (b)? Si la reacción fuera de segundo orden , ¿se requerirían suposiciones adicionales para usar el mismo procedimiento de la parte (b)?

6-17. Una de las fuentes de etileno para productos petroquímicos es el cracking térmico de propano para obtener etileno y metano. En una planta se usa propano que se hace pasar por

secciones de tubos de 16 pies de longitud. Cada sección está conectada a la siguiente por medio de tubos en U y la totalidad del sistema se introduce en un horno.

Se desea estimar la posible influencia de flujo no ideal. Para este estudio aproximado, suponga que la temperatura en los tubos es constante y que los gases de la reacción se mezclan por completo en las U al final de cada sección.

Las reacciones de cracking son de aproximadamente primer orden y los datos cinéticos indican que se requieren tres secciones de tubo para obtener un 96% de conversión del propano para un flujo tapón en todas las secciones. La velocidad de flujo es tal que el número de Reynolds en los tubos es 10 000. Para estas condiciones el parámetro de dispersión axial, D_L/ud_t es aproximadamente 100 (d_t = diámetro del tubo).

Suponiendo que el modelo de dispersión toma en cuenta el efecto de flujo no ideal, calcule

(*a*) la conversión final de tres secciones

(b) el número de secciones requeridas para un 96% de conversión.

6-18. A. Determine la DTR para un reactor de flujo con recirculación en función de la relación de recirculación *R*. Esto significa que es necesario obtener una ecuación de C_e/C_f en función del tiempo para un trazador de entrada escalonada que se introduce a un aparato como el de la Fig. 4-19. Suponga que $Q_e = Q_f$ y que al tiempo cero, se introduce una función escalonada de la concentración C, del trazador. Antes de $t = 0$, a través del aparato pasa un fluido inerte de concentración cero.

Se sugiere que la ecuación se obtenga en la siguiente forma:

(1) Escriba un balance de masa para el trazador en un elemento de volumen A V en el reactor de flujo tapón.

(2) Escriba la condición límite a la entrada del reactor para $t \geq 0$. Para encontrar la concentración de entrada al reactor, escriba un balance de masa en el punto de mezclado de la corriente de recirculación y de la alimentación nueva (punto A de la Fig. 4-19).

(3) Escriba una condición inicial para la concentración de trazador en cualquier punto del reactor.

(4) Transforme la ecuación diferencial parcial obtenida en el punto 1 al correspondiente laplaciano. Después, resuelva la ecuación diferencial común resultante.

(5) Invierta la solución transformada del punto 4 para obtener $C(t, V)$, donde C es la concentración del trazador al tiempo t y V es el volumen en cualquier longitud del reactor

(6) Evalúe $C(t, V)$ para aplicarla a la salida del reactor donde $V = V_t$. Esto proporciona el resultado deseado, $c,(t)$. Exprese el resultado en términos del tiempo de residencia $\theta = V_t/Q_f$.

B. Trace una gráfica de C_e/C_f en función de $t/\bar{\theta}$, tal como lo señala la solución obtenida en A.

C. Discuta cómo se podría obtener un valor de relación de reflujo a partir de datos de respuesta, esto es, de mediciones de C_e en función de t para una entrada de función escalonada del trazador.

7

PROCESOS HETEROGENEOS, CATALISIS Y ADSORCION

PROCESOS HETEROGENEOS

Las velocidades de reacción y el diseño de reactores que se han considerado hasta ahora corresponden a reacciones homogéneas. El resto del libro estará dedicado a sistemas heterogéneos, en especial a los de fases fluidas y sólidas. Estos sistemas heterogéneos son muy importantes pues la mayor parte de los procesos de reacciones químicas requieren un catalizador sólido. De acuerdo con esto, el principal objetivo de los tres capítulos siguientes es el estudio de la cinética de las reacciones de fluidos sobre catalizadores sólidos. En este primero de estos tres capítulos se presentan las diferencias esenciales entre las velocidades homogéneas y heterogéneas. Después se discuten los aspectos generales de la catalisis y la adsorción. El Cap. 8 está dedicado a los catalizadores sólidos, especialmente sus propiedades físicas, pues estas propiedades afectan al transporte de masa y de energía en las partículas catalíticas. Además, en el Cap. 8 se incluye una discusión de las teorías del comportamiento de los catalizadores sólidos y de aspectos prácticos tales como preparación, duración, etc. Después, en el Cap. 9 se estudian la cinética y las ecuaciones de velocidad para las reacciones de fase fluida que se verifican en la superficie de los catalizadores sólidos. Con estos temas estaremos ya en posición de considerar los efectos de transporte en los procesos heterogéneos (Caps. 10 y ll) y el diseño de reactores para los mismos (Cap. 13).

Existen otras reacciones heterogéneas ademas de las que se basan en catalizadores solidos, por ejemplo, las reacciones entre gases y sólidos como la reducción de minerales metálicos. Estas reacciones gas-sólido no catalíticas se estudian en el Cap. 14. Ademas, existen procesos heterogéneos importantes en los que no participan fases sólidas. Algunos ejemplos son la alcohilación (sistemas líquido-líquido) y los procesos de adsorción y reacción como la separación de CO_2 y H_2S en los gases, por medio de soluciones de aminas. Aunque se tomaran en cuenta estas clases de procesos heterogéneos, centraremos nuestra atención en las reacciones catalíticas fluido-sólido.

Los límites de fases inherentes a los sistemas heterogéneos requieren que el diseño de reactores tome en cuenta los procesos de transporte (transferencia de masa y de energia) así como la velocidad intrínseca de reacción. Considérese el caso de una mezcla gaseosa reaccionante y un catalizador sólido. Resulta conveniente usar las mismas ecuaciones de conservación que se estudiaron en los Caps. 3 y 4 para el diseño de reactores. De esta forma, podremos aplicar una buena parte del trabajo desarrollado para los sistemas homogéneos (Caps. 3, 4 y 5). Esto puede hacerse expresando la velocidad de reacción en términos de la concentración global y de la temperatura de la fase gaseosa. Estas velocidades incluirán los efectos de los procesos de transporte. En la Ec. (3-1), el término de velocidad está basado en un elemento de volumen del reactor. Si el elemento de volumen incluye una región heterogénea de fluido reaccionante y partículas catalíticas sólidas, la velocidad apropiada incorporará las transferencias de masa y de energía del fluido a la superficie sólida y en el interior de las partículas (las partículas catalíticas suelen ser porosas). A estas velocidades se les llama velocidades ***globales*** o ***totales*** y su uso permite aplicar muchas de las ecuaciones de diseño estudiadas en los Caps. 3 a 5. Para expresar la velocidad global en términos de propiedades totales o globales, es necesario formular expresiones para cada una de las etapas del proceso total. La secuencia de eventos en la conversión de reactantes a productos es como sigue:

1. Transporte de los reactantes del fluido global a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
2. Transporte de los reactantes en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
3. Adsorción de los reactantes en puntos internos de la partícula catalítica.
4. Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos de los puntos internos a la superfice externa de la partícula de catalizador.
7. Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente de fluido global.

En condiciones de estado estable, las velocidades de las etapas individuales serán idénticas. Esta igualdad puede usarse para desarrollar una ecuación de velocidad global en términos de las concentraciones y las temperaturas del fluido global. La obtención de dichas ecuaciones se considerará en detalle en los Caps. 10 a 12, pero a continuación se discutirá un tratamiento sencillo para ilustrar la naturaleza del problema.

7-1 Velocidades totales de reacción

Considérese una reacción irreversible en fase gaseosa

$$A(g) \rightarrow B(g)$$

que requiere de un catalizador sólido C. Supóngase que la temperatura es constante y que la reacción se lleva a cabo haciendo pasar el gas sobre un lecho de partículas no ***porosas*** de C. Puesto que el catalizador no es poroso, no intervienen las etapas 2 y 6.

El problema consiste en formular la velocidad de reacción por unidad de volumen' del lecho -esto ***es,*** la ***velocidad total para una partícula de catalizador,*** $\mathbf{r}_v$— en términos de la temperatura y la concentración de A en la corriente del gas global. Nótese que 'éstas son las cantidades que pueden medirse o especificarse (como requisitos de **diseño),** en lugar de la temperatura y la concentración en la interfase **gas-**partícula. Las velocidades totales de las reacciones catalíticas generalmente se expresan por unidad de masa de catalizador, esto es, como $\mathbf{r}_p$. Estas se convierten fácilmente a velocidades por unidad de volumen, al multiplicarlas por la densidad global ρ_B del ***lecho*** de partículas catalíticas.

La conversión total de A a B en el gas global se verifica de acuerdo con las etapas **1, 3** a 5 y 7 en serie. El problema se simplifica aún más suponiendo que las etapas 3 a 5 pueden representarse por medio de una ecuación de velocidad de primer orden. Entonces, el proceso de la reacción total puede describirse con tres etapas: el gas A es transportado del gas global a la superficie sólida, la reacción se verifica en la interfase y, finalmente, el producto B es transportado de la superficie catalítica al gas global. Puesto que la reacción es irreversible, la concentración de B en la superficie catalítica no afecta a la velocidad. Esto significa que $\mathbf{r}_p$ puede formularse considerando únicamente las dos primeras etapas que involucran a A. Puesto que las velocidades de estas dos etapas son iguales en condiciones estables, la desaparición de A puede expresarse en dos formas: como la velocidad de transporte de A a la superficie del catalizador,

$$\mathbf{r}_p = k_m a_m (C_b - C_s) \tag{7-1}$$

o bien como la velocidad de reacción en la superficie catalítica,

$$\mathbf{r}_p = kC_s \tag{7-2}$$

En la **Ec. (7-1),** k_m es el coeficiente usual de transferencia de masa basado en una unidad de superficie de transferencia, esto es, una unidad de **área** externa de la partícula catalítica. Para poder expresar la velocidad por unidad de **masa**[2] de catalizador, se multiplica k_m por el **área** externa por unidad de masa, a_m. En la **Ec. (7-2),** k ***es*** la ***constante de velocidad de reacción*** por unidad de superficie. Puesto que se requiere una diferencia de concentración positiva entre el fluido global y la superficie

---

[1] Tal como se ha definido, el elemento de volumen en el que se basa $\mathbf{r}_p$ debe incluir cuando menos una partícula catalítica; de 10 contrario, no es posible considerar los efectos **físicos** en la interfase. No obstante, esta velocidad se usa en las Ecs. (3-18) y **(3-18*a*)** como una **expresión** aplicable a un volumen diferencial, esto es, como velocidad de punto. Esta es una aproximación que se origina al considerar la naturaleza discreta de un lecho de partículas catalitifas como si fuera continuo. Es una **aproximación** necesaria, pues todavia no es posible tomar en cuenta las variaciones en los coeficientes de transferencia de masa y de energía con respecto a la **posición** en la superficie de una sola partícula catalítica. Debido a esto, en la formulación de velocidades totales se usan valores promedio de estos coeficientes en la superficie de la partícula. Este es el valor que se representa como k_m en la **Ec.** (7-1).

[2] En lugar de una velocidad por unidad de masa de catalizador, las Ecs. (7-1) y (7-2) podrían expresarse como velocidades por unidad de superficie externa, en cuyo caso no se necesitaría a_m en la **Ec.** (7-1) y k en la **Ec.** (7-2) sería por unidad de superficie catalítica. **También** podría usarse una velocidad por partícula. Por lo general, se empleará la velocidad por unidad de masa.

sólida para transportar A al catalizador, la concentración superficial C_s será inferior a la concentración en el gas global, C_b. Por tanto, la Ec. (7-2) muestra que la velocidad es menor de lo que sería para $C_s = C_b$. En este caso, el efecto de la resistencia a la transferencia de masa consiste en una reducción de la velocidad. La Fig. 7-1 muestra esquemáticamente la forma en que varía la concentración entre el gas global y la superficie catalítica.

La velocidad total puede expresarse en términos de C_b obteniendo primero la expresión para C_s en las Ecs. (7-1) y (7-2); de esta forma,

$$C_s = \frac{k_m a_m}{k_m a_m + k} C_b \tag{7-3}$$

Entonces el resultado se sustituye en la Ec. (7-1) o en la Ec. (7-2) para obtener

$$\mathbf{r}_p = \frac{k k_m a_m}{k_m a_m + k} C_b = \frac{1}{1/k + 1/k_m a_m} C_b \tag{7-4}$$

Esta es la expresión para la velocidad total en términos de la concentración global del reactante. La segunda igualdad muestra que los efectos de la reacción y de la velocidad de transferencia de masa son aditivos. Puesto que los términos están en el denominador, son ***resistencias*** a la velocidad. De esta forma, se habla de una resistencia a la reacción (término $1/k$) y de una resistencia a la transferencia de masa (término $1/k_m a_m$). La línea continua de la Fig. 7-1 muestra el perfil de concentraciones para este caso. Se trata de una ilustración muy limitada de la velocidad total, pues no se consideraron los efectos de la transferencia de calor y sólo interviene la transferencia externa de masa (las partículas catalíticas no son porosas). Estas restricciones se eliminan en el tratamiento detallado de los Caps. 10 y ll, pero este ejemplo simple ilustra el significado de las velocidades totales de reacción para sistemas heterogéneos.

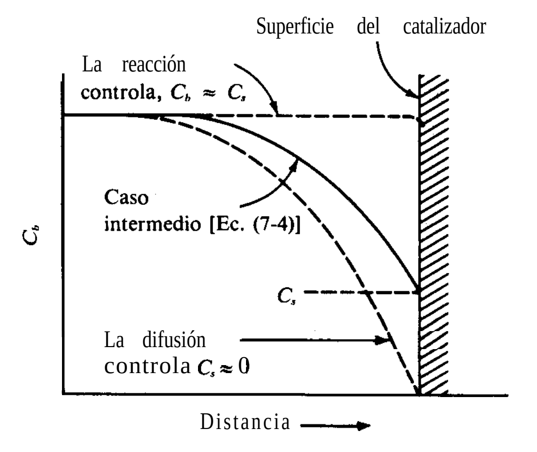


Fig. 7-1 Transferencia de masa entre el fluido y la superficie catalítica.

Para desarrollar estos resultados se ha empleado una reacción hipotética. Resulta interesante conocer la magnitud de la velocidad total para situaciones reales. Afortunadamente, se dispone de un número considerable de datos experimentales. Las mediciones[3] par la oxidación de SO, con aire en un catalizador de platino, depositado en forma de gránulos cilíndricos de $^1/_8$ x $^1/_8$ plg,[4] dieron una velocidad total de 0.0956 mol g/(h)(g de catalizador). La temperatura global del gas fue de 465 °C y la velocidad del gas en el lecho catalítico era de 350 lb/(h)(pie^2). La composición global correspondería a una presión parcial de SO, de 0.06 atm. En estas condiciones, tanto la resistencia a la transferencia de masa como a la transferencia de calor entre el gas global y la superficie de las partículas catalíticas tienen importancia. Los cálculos con la Ec. (7-1) indicaban que la presión parcial del SO_2 se reduciría a 0.040 atm en la superficie sólida, con respecto a 0.06 atm en el gas global. Esta diferencia relativamente grande significa que la resistencia a la difusión era considerable. Si se evaluara la velocidad sin tomar en cuenta esta resistencia -esto es, si se determinara para p_{SO_2} = 0.06 atm a 465 °C— sería 0.333 mol g de SO, reaccionando/(h)(g de catalizador). A p_{SO_2} = 0.04 atm sería 0.0730. Por consiguiente, el error resultante de despreciar la resistencia a la transferencia de masa sería alto; es decir, la velocidad calculada de esta forma resultaría (0.333/0.0730)(100), o 350% más alta que la velocidad total.

En realidad, la temperatura en la superficie del catalizador es aproximadamente 15 °C superior a la temperatura del gas global (véase el Ej. 10-2), debido a la resistencia a la transferencia de calor. Por tanto, la reacción se verificaba en la superficie del catalizador a 480 “C. De acuerdo con la energía de activación de esta reacción, una elevación de temperatura de 15 °C aumentaría la velocidad en 3 1 %. Por consiguiente, al despreciar la resistencia a la transferencia de calor se obtiene un valor para la velocidad, que es 3 1% inferior al de la total. Si no se tomaran en cuenta ambas resistencias, la velocidad sería (0.333/0.0956)(100), o 250% superior a la global. Para esta reacción exotérmica, las resistencias a la difusión y térmica tienen efectos opuestos sobre la velocidad. El ejemplo es un caso extremo en cuanto a que la resistencia a la transferencia de masa es relativamente alta en comparación con la resistencia a la reacción. A temperaturas inferiores y/o a velocidades del gas más bajas sobre el granulo catalítico (un valor de k_m más alto), el efecto de la transferencia de masa es menor.

Con frecuencia, las resistencias a la transferencia de calor son mucho mayores que las resistencias a la transferencia de masa, lo que contrasta con el ejemplo anterior. Como ilustración, considérense los datos de Maymo y Smith[5] para la oxidación del hidrógeno con oxígeno en un catalizador de platino sobre alúmina. Se midieron las velocidades y temperaturas para un solo granulo catalítico poroso (de 1.86 cm de diámetro) suspendido en un gas bien mezclado, conteniendo primordialmente hidrógeno con un pequeño porcentaje de oxígeno y vapor de agua. Debido a la turbulencia en el gas, la diferencia de concentraciones entre el gas global y la superficie del

[3] R. W. Olson, R. W. Schuler, y J. M. Smith. *Chem. Eng. Progr.*, 42, 614 (1950).

[4] Las partículas eran de alúmina porosa, pero el platino estaba depositado en la superficie externa, por lo que, de hecho, se utilizó un catalizador no poroso.

[5] J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966).

gránulo resultaba despreciable. Sin embargo, existía una resistencia térmica significativa, por lo que la temperatura de la superficie del gránulo era superior a la del gas global. El gránulo era poroso con una distribución uniforme de platino. Por tanto, existían resistencias internas tanto a la transferencia de masa como a la de calor. En una determinada corrida, la velocidad medida de producción de agua fue 49.8 x 10^{-6} mol/(g de catalizador)(s). Este es el valor total e incluye los efectos de las resistencias físicas internas y externas. Las temperaturas del gas global, de la superficie del gránulo y del centro del mismo, eran 89.9, 101 y 147.7 "C, respectivamente. Se midió también la velocidad de la etapa química en la superficie, por medio de experimentos con partículas catalíticas finas, con las cuales no se presentaban diferencias de temperatura o concentración entre el gas global y la superficie o el interior de la partícula. La velocidad intrínseca se expresó mediante la ecuación

$$r = 0.655\ p_{O_2}^{0.804} e^{-5230/R_g T} \qquad (7\text{-}5)$$

donde p está en atmósferas y T en grados Kelvin. Es posible evaluar el efecto de la resistencia externa en la siguiente forma: se calcula primero la velocidad a la temperatura de la superficie (101 + 273 K) y p_{O_2} = 0.0527 atm, que es la presión parcial del oxígeno, tanto en el gas global como en la superficie del gránulo. Sustituyendo estas cantidades en la Ec. (7-5), se obtiene r_p = 54.3 x 10^{-6} mol/(g de catalizador)(s). Si se evaluara la velocidad en las condiciones del gas global (89.9 °C y p_{O_2} = 0.0527 atm), el resultado de la Ec. (7-5) sería 43.6 x 10^{-6} mol/(g de catalizador)(s). Por tanto, al despreciar la diferencia en las temperaturas externas se obtendría una velocidad igual a [(54.3 — 43.6)/(54.3)](100), o 20% menos que el valor correcto.

Este ejemplo muestra también los efectos de las resistencias a la transferencia de masa y de energía en el interior del granulo catalítico. La temperatura aumenta hacia el centro del granulo y lo mismo sucede con la velocidad, pero la concentración de oxígeno disminuye, lo cual tiende a reducir la velocidad. El valor total de 49.8 x 10^{-6} es el resultado del balance de ambos factores. Por consiguiente, el error neto que resulta del uso de las condiciones globales para evaluar la velocidad es [(49.8 — 43.6)/49.8] (100) o 12.5%. En este caso, el incremento neto debido a los efectos térmicos externos e internos prácticamente contrarresta el efecto adverso de la resistencia interna a la transferencia de masa. En el Cap. ll se presenta el procedimiento para calcular los efectos de los gradientes internos sobre la velocidad.

Considérese un interesante ejemplo adicional. Esta ilustración se refiere al tratamiento de gránulos de UO_2 con ácido fluorhídrico gaseoso de acuerdo con la reacción.

$$UO_2(s) + 4HF(g) \rightarrow 4UF_4(s) + 2H_2O(g)$$

Se trata de un tipo diferente de reacción heterogénea que se puede describir como gas-sólido no catalítica. Examínese el proceso en condiciones iniciales ($t \rightarrow 0$), por lo que no ha habido oportunidad de que se forme una capa de $UF_4(s)$ alrededor del gránulo de UO_2. El proceso es muy similar al de las reacciones catalíticas gas-sólido. El fluoruro de hidrógeno gaseoso es transferido del gas global a la superficie de los

gránulos de UO_2, reacciona en la interfase gránulo-gas y el H_2O formado se difunde en el gas global. Si el gránulo no es poroso, toda la reacción se verifica en la superficie exterior del granulo de UO_2 y solamente es posible un proceso de transporte externo. Costa[6] estudió este sistema suspendiendo gránulos esféricos de 2 cm de diámetro en un reactor de tanque con agitación. En una corrida, a una temperatura de gas global de 377 "C, la temperatura de la superficie era de 462 °C y la velocidad observada resultó r = 6.9 x 10^{-6} mol UO_2/(s)(cm^2 de superficie reaccionante). En estas condiciones, las concentraciones de HF gaseoso fueron 1.12 x 10^{-5} mol g/cm^3 en la superficie del granulo, y 1.38 x 10^{-5} mol g/cm^3 en el gas global. Se encontró que la velocidad intrínseca de reacción estaba determinada por

$$r = 40C_{HF}e^{-6070/R_gT} \text{ mol g/(cm}^2\text{)(s)} \tag{7-6}$$

donde T está en grados Kelvin y C_{HF} en moles gramo por centímetro cúbico. Si se evalúa la velocidad en condiciones de gas global, la Ec. (7-6) da 5.0 x 10^{-6} mol g/(s)(cm^2). Entonces, los efectos combinados de una diferencia externa de temperatura y concentración sirven para aumentar la velocidad de 5.0 x 10^{-6} a 6.9 x 10^{-6} mol g/(cm^2)(s), o 38%. En este caso, la temperatura en la superficie del catalizador es 95 °C más alta que la del gas global, y esto tiene un efecto dominante sobre la velocidad de reacción. El efecto de la resistencia a la transferencia externa de masa consiste en reducir la velocidad en un valor correspondiente a la relación de concentraciones de HF, 1.12: 1.38, o 19%.

7-2 Tipos de reacciones heterogéneas

Todos los ejemplos de la Sec. 7-1 corresponden a gas-sólido. Este es quizá, el tipo de sistema heterogéneo más importante; debido a su gran utilización en la industria química. La mayor parte de los productos químicos comerciales se preparan por la conversión de materias primas mediante reacciones químicas. Dichas reacciones generalmente requieren catalizadores y éstos suelen ser sólidos. Puesto que las temperaturas deben ser altas para que las velocidades sean rápidas, el fluido reaccionante suele estar en fase gaseosa. Entre los ejemplos de reacciones catalíticas gas-sólido a gran escala están las principales transformaciones de los hidrocarburos: cracking, síntesis, deshidrogenación (por ejemplo, butadieno y butenos a partir de butano), isomerización, desulfuración, etc. La cinética y el diseño de reactores para estos sistemas han recibido mucha atención y la mayor parte de las ilustraciones de diseño estarán dedicadas a este tipo (Cap. 13).

Las reacciones heterogéneas gas-sólido pueden ser no catalíticas.[7] Un ejemplo es el tratamiento con HF de los gránulos de dióxido de uranio que se describió en la Sec. 7-1. Puesto que uno de los reactantes está en fase sólida y se consume, la velocidad de reacción cambia con el tiempo. Por tanto, estos procesos son básicamente

[6] E. C. Costa y J. M. Smith, *AIChE J.*, **17**, 947 (1971).
[7] Julian Szekely, James W. Evans y Hong Yong Sohn, "Gas-Solid Reactions", Academic Press, New York, 1976.

transitorios, en comparación con la operación de estado estable de los reactores catalíticos gas-sólido. El proceso para la fusión de minerales como el sulfuro de zinc,

$$ZnS(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s) + SO_2(g)$$

es de este tipo. La conversión de $CaCO_3$ a Ca0 en los hornos de cal constituye otro ejemplo. Otro más es el proceso para preparar HCl en un reactor de transporte[8] a partir de partículas de sal; la reacción es

$$2NaCl(s) + SO,(g) + H_2O(g) \rightarrow Na_2SO_4(s) + 2HCl(g)$$

En muchos tipos no catalíticos se va formando un producto sólido alrededor del núcleo reaccionante [por ejemplo, en la última ilustración, el $Na_2SO_4(s)$ se va depositando alrededor de las partículas de NaCl]. Esto introduce los procesos físicos adicionales de transferencia de calor y de masa a través de una capa de producto alrededor del reactante sólido. Difiriendo de las reacciones no catalíticas gas-sólido, está la regeneración de catalizadores que han quedado desactivados por la deposición de una sustancia en la superficie interior. El tipo más común de regeneración es la combustión (con aire) del carbón que se ha depositado gradualmente en las partículas catalíticas usadas en las reacciones con hidrocarburos. Muchas de las etapas físicas y químicas involucradas en este proceso son las mismas de las reacciones catalíticas gas-sólido. La principal diferencia es la naturaleza transitoria de la reacción no catalítica. Este tipo de reacción heterogénea se considerará en el Cap. 14. Otro proceso dinámico no catalítico es la separación o purificación de gases o líquidos por adsorción. Generalmente, estos procesos se llevan a cabo en tubos empacados con partículas adsorbentes. Algunos ejemplos son la adsorción de los hidrocarburos de alto peso molecular de las corrientes de gas en lechos de carbón activado, y la eliminación de contaminantes orgánicos del agua con carbón activado.

Un ejemplo de estado estable de reacciones no catalíticas es la forma de gas-líquido en la que un reactante gaseoso se adsorbe en el líquido y subsecuentemente reacciona en la fase líquida. En estos casos, el reactor suele ser una columna de adsorción a contracorriente o concurriente de tipo burbujas[9] (burbujeo de gas a través de una fase líquida continua, una columna de rociado o un tubo empacado con partículas inertes). Algunos ejemplos son la separación de CO, de un gas por adsorción y su reacción en una solución acuosa de una amina.[10]

Las reacciones líquido-sólido, donde la fase sólida es un catalizador, son otro tipo de sistema heterogéneo muy común en las industrias química y del petróleo. La alcohilación con un catalizador de $AlCl_3(s)$ constituye un ejemplo. En estos sistemas, el catalizador suele formar complejos con los reactantes y/o los productos, y se transforma en una mezcla sólido-líquido muy poco definida, que se podría describir

---

[8] Un reactor de transporte es similar a los de lecho fluidificado (Fig. 1-8), excepto que las partículas fluidificadas se mueven en el reactor y salen de éste con la fase gaseosa.

[9] C. G. Hagberg y F. X. Krupa, *Proc, 4th Int. Symp. Chem, React. Eng.*, Sec. IX, Pág. 408, abril '1976, Heidelberg, DECHEMA, Frankfurt.

[10] P. V. Danckwerts, "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.

como una lechada o suspensión. El tratamiento analítico de estos casos es difícil. También existen sistemas de tres fases con un gas, un sólido y un líquido. La hidrogenación de líquidos casi siempre corresponde a este tipo. Por ejemplo, se puede preparar una suspensión de partículas catalíticas sólidas a través de la cual se burbujea hidrógeno. Por lo general, estas reacciones se llevan a cabo en reactores de tanque con agitación, donde la alta capacidad calorífica del contenido del tanque simplifica el control de la temperatura de la reacción de hidrogenación, de características exotérmicas. Estos sistemas gas-líquido-sólido involucran varias etapas físicas y, de hecho, la resistencia a la difusión del hidrógeno disuelto hacia la partícula catalítica, suele ser importante. En los Caps. 10 y 13 se considerará el tratamiento cuantitativo de la combinación de etapas físicas y químicas en dichos reactores de suspensión. Por lo general, los sistemas de polimerización son de este tipo. Por ejemplo, el etileno se suele polimerizar disolviéndolo en un líquido que contiene partículas catalíticas en suspensión. El reactor de lecho percolador es una forma diferente de un sistema líquido-sólido. En este caso, el gas y el líquido, por lo general en flujo concurrente, pasan sobre un lecho fijo de partículas catalíticas. Esta forma se usa cuando no es práctico gasificar el líquido debido a su baja volatilidad. A los hidrocarburos líquidos pesados se les eliminan los compuestos de azufre con esta clase de reactores. La fase gaseosa es primordialmente hidrógeno. La oxidación de líquidos también se lleva a cabo en reactores de lecho percolador (véanse los Caps. 10 y 13).

También existen reacciones líquido-líquido. La alcohiiación de hidrocarburos con ácido sulfúrico o HF como catalizador constituye un ejemplo.

Las reacciones no catalíticas sólido-sólido son importantes en la fabricación de productos cerámicos.[11] Parece ser que las resistencias a la difusión pueden ser importantes en este tipo de sistemas. Para los sistemas sólido-sólido es difícil definir el proceso de difusión, pues existen cuando menos dos posibilidades: difusión volumétrica en el sólido y difusión superficial en las interfases y en las caras de los cristales.[12] Se sabe muy poco sobre la cinética de las reacciones sólido-sólido en la interfase reaccionante, pues la mayor parte de las mediciones incluyen efectos de difusión.

CATALISIS

El primer paso para la determinación de velocidades totales consiste en analizar los procesos asociados con la superficie sólida (adsorción, desorción y etapas intrínsecas de reacción en la lista del principio del capítulo). Empezaremos con una breve descripción cualitativa de la naturaleza de los catalizadores, para después terminar con un tratamiento de la adsorción. A medida que la información cinética comenzó a acumularse durante el siglo pasado, se hizo evidente que las velocidades de un buen número de reacciones estaban influidas por la presencia de un material que en sí mismo permanecía sin cambiar durante el proceso. En 1836, J. J. Berzelius[13] revi-

[11] W. Kingery "Kinetics of High Temperature Processes", John Wiley& Sons, Inc., New York, 1959; G. Cohn. *Chem, Rev.*, 42, 527 (1948).

[12] R. J. Arrowsmith y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 5, 327 (1966).

[13] J. J. Berzelius, *Jahresher, Chem.*, 15, 237 (1836).

só cuidadosamente esas reacciones, llegando a la conclusión de que intervenía una fuerza "catalítica". Entre los casos que él estudió, se encuentran la conversión del almidón en azúcar en presencia de ácidos, la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas y la combinación del hidrógeno y el oxígeno en la superficie del platino esponjoso. En estos tres ejemplos, los ácidos, los iones alcalinos y el platino esponjoso, son los materiales que aumentaban la velocidad pero permanecían sin modificarse en la reacción. Aunque el concepto de una fuerza catalítica propuesto por Berzelius ha sido descartado, se ha retenido el término de catálisis para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción esta influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente.

7-3 Naturaleza de las reacciones catalíticas

Aunque el catalizador permanece sin cambiar al final del proceso, no es indispensable que el material no tome parte en la reacción. De hecho, las teorías actuales que tratan de explicar la actividad de los catalizadores postulan que el material toma parte activa en la reacción. A partir del concepto de la energía de activación desarrollado en el Cap. 2, el mecanismo de catálisis debería ser tal, que la energía de activación disminuya en presencia del material catalítico. En otras palabras, un catalizador es efectivo al aumentar la velocidad de la reacción, debido a que hace posible un mecanismo alterno, cada paso del cual tiene menor energía libre de activación que la del proceso no catalizado. Por ejemplo, en el caso de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en presencia de platino esponjoso este concepto sugeriría que el hidrógeno se combina con la esponja de platino para formar una sustancia intermedia, la cual reaccionaría con el oxígeno para dar el producto final, regenerandose el catalizador. También se postula que el mecanismo que involucra la superficie de platino se verifica a una velocidad mayor que la reacción homogénea entre el hidrógeno y el oxígeno.

La combinación o formación de un complejo entre el reactante y el catalizador es una de las bases mas comúnmente aceptadas para explicar la catálisis. Por ejemplo, supóngase que la reacción total

$$A + B \rightleftharpoons C$$

esta catalizada por medio de dos centros activos, o puntos catalíticos, X_1 y X_2, que forman complejos con A y B. La reacción resulta verdaderamente catalítica cuando la secuencia de etapas es tal que los centros X_1 y X_2 se regeneran después de haber causado la formación de C. En una forma general, el proceso puede escribirse como

1. $A + X_1 \rightleftharpoons AX_1$
2. $B + X_2 \rightleftharpoons BX_2$
3. $AX_1 + BX_2 \rightleftharpoons C + X_1 + X_2$

Nótese que, mientras que X_1 y X_2 se combinan y regeneran varias veces, no se puede decir por ello que su capacidad catalítica y/o su numero permanecen siempre cons-

tantes. Por ejemplo, pueden intervenir venenos que eliminan lentamente del sistema a X_1 y/o X_2, frenando la velocidad catalítica. Lo que distingue a esta disminución de actividad catalítica de la de una reacción catalítica en la cual no se regeneran X_1 y X_2, es que la secuencia de formación de un complejo y de regeneración ocurre muchas veces antes de que X_1 y X_2, queden inactivos. En la secuencia no catalítica no se presenta una regeneración de X. Por tanto, aunque los catalizadores pueden deteriorarse, su vida activa es mucho mayor que el tiempo de reacción requerido.

Una cantidad de catalizador relativamente pequeña puede causar la conversión de una gran cantidad de reactante. Por ejemplo, Glasstone[14] señala que los iones cúpricos, a una concentración de 10^{-9} mol/L, aumentan en forma apreciable la velocidad de oxidación del sulfuro de sodio con oxígeno. Sin embargo, la idea de que una pequeña cantidad de catalizador puede causar un alto grado de reacción, no significa que la concentración de catalizador no sea importante. De hecho, cuando la reacción no involucra un mecanismo de cadena, su velocidad suele ser proporcional a la concentración de catalizador. Esto se comprende con más facilidad considerando el caso de reacciones con catalizadores de superficie. En la reacción de hidrógeno y oxígeno con catalizador de platino, se ha encontrado que la velocidad es directamente proporcional a la superficie de platino. En este caso existe una proporcionalidad simple entre el área superficial del platino y el número de centros X que catalizan la oxidación del hidrógeno. Aunque no siempre existe una proporcionalidad simple en las reacciones con catalizadores sólidos, en las catálisis homogéneas por lo general prevalece una proporcionalidad directa entre la velocidad y la concentración del catalizador. Por ejemplo, la hidrólisis de ésteres en una solución ácida dependerá de la concentración de ion hidrógeno que actúa como catalizador.

La presencia de un catalizador no cambia la posición del equilibrio en una reacción reversible. Esta conclusión se ha comprobado en forma experimental varias veces. Por ejemplo, la oxidación del bióxido de azufre con oxígeno ha sido estudiada con tres catalizadores: platino, óxido férrico y pentóxido de vanadio. En los tres casos, las *composiciones de equilibrio* resultaron iguales.

Una de las características importantes de un catalizador es su efecto sobre la selectividad cuando pueden verificarse varias reacciones. Una buena ilustración es la descomposición del etanol. La descomposición térmica produce agua, acetaldehído, etileno e hidrógeno. Sin embargo, si el vapor de etanol se pone en contacto con partículas de alúmina, los únicos productos son etileno y agua. En contraste, cuando el etanol reacciona sobre un catalizador de cobre, el único producto que se obtiene es acetaldehído.

Las características generales de los catalizadores pueden resumirse como sigue:

1. Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica).
2. En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan con cuando menos un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente.

[14] S. Glasstone, "Textbook of Physical Chemistry", Pág. 1104. D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1940.

3. Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeñas para formar grandes cantidades del producto.
4. La conversión de equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
5. El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad.

Se han observado ejemplos de un tipo de catálisis llamada negativa, donde la velocidad disminuye en virtud del catalizador. Posiblemente la teoría más razonable para la catálisis negativa se ha desarrollado para las reacciones en cadena. En estos casos, se ha postulado que el catalizador rompe las cadenas de la reacción, o las etapas de secuencia en el mecanismo del proceso. Por ejemplo, el óxido nítrico reduce la velocidad de descomposición del acetaldehído y del éter etílico. Aparentemente, el óxido nítrico tiene la característica de combinarse con los radicales libres involucrados en el mecanismo de la reacción. Los halógenos, en especial el yodo, también actúan como catalizadores negativos en ciertas reacciones gaseosas homogéneas. En la combinacion del hidrógeno y del oxígeno, donde se cree que se presenta un mecanismo en cadena, el yodo posiblemente actúa destruyendo los radicales necesarios para la propagación de las cadenas.

También existen reacciones en las que la velocidad aumenta con la concentración del ***producto.*** A estas reacciones se les llama autocatalíticas. Los ejemplos más comunes son los procesos de fermentación "catalizados" por microorganismos como levaduras, bacterias y algas. Los procesos son complejos, pero pueden describirse en forma aproximada como una reacción entre una alimentación orgánica y un microorganismo para obtener productos y más microorganismos. Por ejemplo, la fermentación del azúcar puede describirse como:

$$\underset{\text{(p. ej. azúcares)}}{\text{Alimentación orgánica}} + \underset{\text{(levadura)}}{\text{microorganismo}} \rightarrow \underset{\text{(alcohol)}}{\text{productos inertes}} + \text{más levadura} \tag{7-7}$$

Si un reactor por lotes contiene inicialmente una solución de azúcar y una pequeña cantidad de levadura, la velocidad aumentará a medida que se verifique la reacción, pues la levadura que se produce también es un reactante. En última instancia, el agotamiento del azúcar causará que la velocidad llegue a un máximo y disminuya tendiendo a cero. El microorganismo no actúa como un catalizador verdadero, pues es un reactante, pero su presencia incrementa la velocidad. La bibliografía contiene tratamientos muy detallados de estas cinéticas anormales, debido principalmente a que esta relación de velocidad en función de conversión tan poco usual conduce a problemas muy interesantes de selección y optimización de reactores.[15,16] Los estudios cinéticos se ilustran en el Prob. 7-5 para la oxidación bacteriana.

7-4 Mecanismo de las reacciones catalíticas

El concepto de que un catalizador provee un mecanismo alterno para efectuar la reacción y que este camino es más rápido, ha sido desarrollado en muchos casos indi-

---

[15] K. B. Bischoff, Can. *J. Chem. Eng.*, *44,* 281 (1966).
[16] K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.

viduales. La característica común de esta idea consiste en que el catalizador y uno o más de los reactantes forman un complejo intermedio, un compuesto de unión débil que es inestable. Este complejo toma parte en reacciones subsecuentes, dando por resultado los productos finales y la regeneración del catalizador. La catálisis homogénea puede explicarse en muchos casos en términos de este concepto. Considérese por ejemplo la catálisis con ácidos y bases. En soluciones acuosas, los ácidos y las bases pueden aumentar la velocidad de la hidrólisis de azúcares, almidones y ésteres. La cinética de la hidrólisis del acetato de etilo catalizada por el ácido clorhídrico, puede explicarse por el siguiente mecanismo:

1. $CH_3COOC_2H_5 + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5[H^+]$
2. $CH_3COOC_2H_5[H^+] + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + H^+ + CH_3COOH$

Para que esta reacción catalítica sea de mayor rapidez con respecto a la hidrólisis no catalítica, la energía libre de activación de los pasos 1 al 2 debe ser menor para cada uno que la energá libre de activación para la reacción no catalítica.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

En forma similar, la hidrogenación catalítica ***heterogénea*** del etileno por medio de un catalizador sólido, puede representarse por los siguientes pasos:

1. $C_2H_4 + X_1 \overset{\Delta F_1}{\rightleftharpoons} C_2H_4X_1$
2. $H_2 + X_1C_2H_4 \overset{\Delta F_2}{\rightleftharpoons} C_2H_4[X_1]H_2$
3. $C_2H_4[X_1]H_2 \overset{\Delta F_3}{\rightleftharpoons} C_2H_6 + X_1$

donde X_1 es un centro activo del catalizador sólido y $C_2H_4[X_1]H_2$ representa el complejo formado entre los reactantes y el catalizador. La reacción ***homogénea,*** de acuerdo con la teoría de las velocidades absolutas ya discutida en el Cap. 2, podría escribirse como

$$C_2H_4 + H_2 \overset{\Delta F^*}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Complejo activado}}{C_2H_4 \cdot H_2} \rightarrow C_2H_6$$

en donde el cambio de energía libre para la formación del compuesto activado, ***AF*,*** es la energía libre de activación de la reacción homogénea. La efectividad del catalizador se explica tomando como base que la energía libre de activación para cada uno de los pasos en el mecanismo catalizado, es un valor inferior a AF*.

Estas ilustraciones, especialmente la hidrogenación del etileno, son simplificaciones extremas. Deben considerarse como modelos de fenómenos y no como mecanismos. El mecanismo real de la hidrogenación del etileno es bastante complejo. A

pesar del considerable esfuerzo que se le ha dedicado a esta reacción, todavía no se ha propuesto un mecanismo que sea plenamente satisfactorio. No obstante, el sistema proporciona una oportunidad para comparar velocidades homogéneas y heterogéneas. Usando datos publicados, Boudart[17] encontró que las velocidades homogéneas y las catalíticas pueden expresarse como

$$r_{hom} = 10^{27} e^{-43\ 000/R_g T} \tag{7-8}$$

$$r_{cat} = 2 \times 10^{27} e^{-13\ 000/R_g T} \quad \text{(catalizador de CuO-MgO)} \tag{7-9}$$

A 600 K, las velocidades relativas son

$$\frac{r_{cat}}{r_{hom}} e^{(43\ 000-13\ 000)/600R_g} \simeq 10^{11}$$

En este caso, el catalizador ha causado una notable reducción de la energía de activación total, lo que probablemente se debe a la sustitución de una etapa homogénea difícil por una reacción superficial, que se verifica con más facilidad y que involucra etileno adsorbido. Los resultados conducen a la cinética observada por Wynkoop y Wilhelm,[18] reacción de primer orden con-respecto al H_2 y de orden cero en lo que concierne al etileno fuertemente adsorbido.

Las tres etapas postuladas para la hidrogenación catalítica del etileno indican que la velocidad puede ser afectada tanto por la adsorción y la desorción (etapas 1 y 3) como por la reacción superficial (etapa 2). Se pueden imaginar dos casos extremos: que la etapa 1 0 la 3 es lenta con respecto a la 2, 0 que ésta es relativamente lenta. En la primera situación los factores importantes son las velocidades de adsorción o desorción, pues son los que determinan la velocidad, mientras que en la segunda, se necesita la concentración de la especie adsorbida correspondiente al equilibrio con respecto a las etapas 1 y 3. Cualquiera que sea el caso, interesa conocer el número de centros en la superficie catalítica, o cuando menos el área superficial del catalizador. Estos factores requieren un estudio del equilibrio de adsorción y sus velocidades. Este es el objetivo de las Secs. 7-5 a 7-7.

El mecanismo detallado de cómo operan los catalizadores sólidos requiere un conocimiento de la estructura del complejo entre el reactante y el centro catalítico. Los conocimientos a este respecto se han ido obteniendo muy poco a poco. En la Sec. 8-4 se incluye un breve resumen de las teorías sugeridas y de la evidencia experimental.

ADSORCION

7-5 Química de superficies y adsorción[19]

Aun las superficies más cuidadosamente pulidas desde un punto de vista microscópico no son completamente lisas, sino que presentan irregularidades con hendiduras y

---

[17] M. Boudart, *Ind. Chim. Belg.*, *23*, *383* (1958).
[18] R. Wynkoop y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Progr.*, *46*, *300* (1950).
[19] Para una discusión de la termodinámica y la cinética de la adsorción, véase Alfred Clark, "The Theory of Adsorption and Catalysis", Academic Press, New York, 1970.

protuberancias alternadas. Las superficies irregulares son especialmente susceptibles a los campos de fuerza residuales. En estos puntos, los átomos superficiales del sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante. Análogamente, las superficies de los cristales puros tienen campos de fuerzas no uniformes debido a la estructura atómica del cristal. Dichas superficies también cuentan con centros activos más susceptibles a la adsorción. Se pueden presentar dos tipos de adsorción.

Adsorción física.[20] El primer tipo de adsorción no es específico y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, esto es, de 0.5 a 5 kcal/mol g. El equilibrió entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños. La energía de activación de la adsorción física es por lo general inferior a 1 kcal/mol g. Esto es una consecuencia directa del hecho de que las fuerzas involucradas en'la adsorción física son débiles. La adsorción física no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas relativamente estables, pues no hay posibilidad de grandes disminuciones de la energía de activación. Las reacciones superficiales de átomos y radicales libres algunas veces involucran pequeños cambios en las energías de activación, y en estos casos, la adsorción física puede constituir un factor de importancia. Ademas, la adsorción física sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie. Esto puede resultar importante en los casos que implican reacciones entre un reactante quimisorbido y un correactante que pueda ser adsorbido físicamente. En este tipo de sistema, la reacción catalítica se verificaría entre reactantes quimisorbidos y físicamente adsorbidos.

El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta, y por lo general es muy pequeña por encima de las temperaturas críticas del componente adsorbido. Esto constituye otra comprobación de que la razón de la catálisis no es la adsorción física. Por ejemplo, la velocidad de oxidación del bióxido de azufre con un catalizador de platino, no es apreciable a menos de 300 °C; sin embargo, esta temperatura es considerablemente superior a la temperatura crítica del bióxido de azufre, 157 "C, o del oxígeno, -119 °C. La adsorción física no depende, de una manera definitiva, de las irregularidades en la naturaleza de la superficie, sino que, por lo general, es directamente proporcional a la extensión de la superficie. La cantidad de adsorción no se limita a una capa monomolecular en la superficie del sólido, en especial cerca de la temperatura de condensación. A medida que las capas de moléculas se depositan en la superficie sólida, el proceso se va pareciendo cada vez más a una condensación.

Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de las propiedades de los catalizadores sólidos. De esta forma, las propiedades de área superficial y distribución de tamaños de poros de los catalizadores porosos, pueden eva-

[20] Para una descripción detallada de la adsorción física, véase D. M. Young y A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases." Butterworths & Co. (Editores), Londres, 1962.

luarse en base a mediciones de adsorción física, Estos aspectos de la adsorción física se considerarán en el Cap. 8.

Quimisorción.[21] El segundo tipo de adsorción es específico e involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción física. De acuerdo con el trabajo de Langmuir,[22] las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas. El observó que se formaba una película de óxido estable en la superficie de los alambres de tungsteno cuando se encontraban en presencia del oxígeno. Este material no era el óxido normal WO_3, ya que exhibía diferentes propiedades químicas. Sin embargo, el análisis de las paredes del recipiente que contenían el alambre, indicaron que se desprendía WO_3 de la superficie de los alambres que se descomponían. Esto sugiere el siguiente tipo de proceso:

$$3O_2 + 2W \rightarrow 2[W \cdot O_3]$$
$$2[W \cdot O_3] \rightarrow 2WO_3$$

donde $[W \cdot O_3]$ corresponde al compuesto adsorbido. Los altos calores de adsorción representan una evidencia adicional en apoyo de la teoría de que dicho tipo de adsorción se basa en enlaces de valencia. Los valores experimentales son de la misma magnitud que los calores de reacciones químicas, esto es, de 5 a 100 kcal/mol g.

Taylor[23] sugirió el nombre de *quimisorción* para describir y distinguir este segundo tipo de combinación de moléculas gaseosas con superficies sólidas. Debido al alto calor de adsorción, la energía de las moléculas que se encuentran adsorbidas mediante un proceso de quimisorción, puede ser muy diferente de la correspondiente a las propias moléculas. Por consiguiente, la energía de activación para reacciones con moléculas quimisorbidas puede ser apreciablemente inferior a la de un proceso homogéneo. Bajo estas condiciones, la quimisorción explica el efecto catalítico de las superficies sólidas.

Existen dos clases de quimisorción: la de tipo activada y, menos frecuentemente, la no activada. La ***quimisorción activada*** significa que la velocidad varía con la temperatura, de acuerdo con una energía de activación finita en la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, en algunos sistemas, la quimisorción se verifica con gran rapidez, lo que sugiere una energía de activación cercana a cero. A ésta se le llama ***quimisorción no activada.***[24] Es muy frecuente que para un determinado sistema gas-sólido la quimisorción inicial sea no activada, mientras que las últimas etapas del proceso son lentas y dependen de la temperatura (adsorción activada).

En la Fig. 7-2 se muestra una relación cualitativa aproximada entre la temperatura y la cantidad adsorbida (tanto física como químicamente). En este caso se supo-

---

[21] Para un tratamiento más detallado de la quimisorción, véase D. O. Hayward y B. M. W. Trapnell, "Chemisorption", 2a. Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.

[22] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, *38*, 221 (1916).

[23] H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, *53*, *578 (1931).*

[24] Como ilustración; la quimisorción de hidrógeno en níquel a temperaturas bajas es no activada; véase G. Padberg y J. M. Smith, *J. Catalysis*, **12, 172 (1968).**

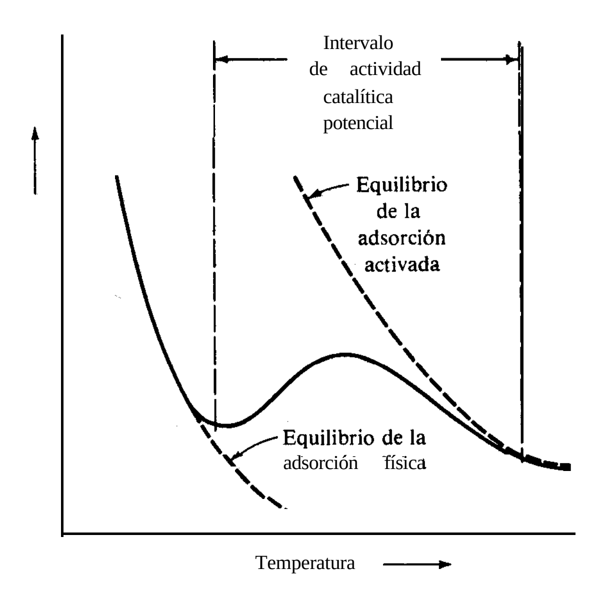


Fig. 7-2 Efecto de la temperatura sobre la adsorción física y la activada.

ne que la quimisorción es activada. Al excederse la temperatura crítica del componente, la adsorción física tiende a un valor de equilibrio muy bajo. Además, a medida que se eleva la temperatura, el grado de adsorción activada se hace importante, debido a que la velocidad es suficientemente alta para que se adsorban cantidades significativas en un tiempo razonable. En un experimento de adsorción común en el cual se usen los periodos usuales de tiempo, la curva de adsorción aumenta al elevar la temperatura a partir de un valor mínimo, como se muestra en la Fig. 7-2 con una línea continua. Cuando la temperatura se eleva todavía'más, la disminución en el valor de equilibrio para la adsorción activada retarda el proceso y la cantidad adsorbida pasa a través de un máximo. A estas elevadas temperaturas, aun la velocidad de los procesos activados relativamente lentos puede ser suficiente para dar resultados que se aproximen bastante a las condiciones de equilibrio. Por tanto, la curva continua que representa la cantidad adsorbida se aproximará al valor de equilibrio de la adsorción activada, representado por la línea punteada.

Se ha explicado que la efectividad de un catalizador sólido para reacciones de moléculas estables dependen de la quimisorción. De acuerdo con esto, el intervalo de efectividad de un catalizador debe coincidir con el intervalo en el cual exista una quimisorción apreciable de uno o más de los reactantes. Esto se indica en la Fig. 7-2 por medio de las líneas punteadas verticales. Por tanto, hay una relación definida entre la cantidad de quimisorción de un gas en un sólido y la efectividad del sólido como catalizador para las reacciones. Por ejemplo, muchas superficies metálicas y de óxidos metálicos adsorben oxígeno fácilmente, y se ha encontrado que estos materiales son buenos catalizadores para las reacciones de oxidación. Cuando una reacción se verifica catalíticamente a temperaturas bajas, la Fig. 7-2 no es aplicable. En estos casos, la catálisis se debe a una quimisorción no activada. Así, el etileno se

hidrogena sobre níquel a -78 °C, temperatura a la cual seguramente existe una adsorción física del etileno.

Una característica importante de la quimisorción es que su magnitud no excederá de manera apreciable a la que corresponde a una capa monomolecular. Esta limitación se debe al hecho de que las fuerzas de valencia que retienen a las moléculas en la superficie, disminuyen rápidamente con la distancia. Estas fuerzas son demasiado pequeñas para formar un compuesto de adsorción, cuando las distancias a la superficie son mucho mayores que las distancias usuales de enlace.

En la Tabla 7-1 se resumen las diferencias entre la quimisorción y la adsorción física.

Para desarrollar ecuaciones de velocidad para reacciones catalíticas, se necesitan expresiones cuantitativas para la adsorción. Langmuir[25] propuso formulaciones simples para las velocidades de adsorción y desorción de gases (que también son aplicables a líquidos) sobre superficies sólidas. Aunque su estudio estaba dedicado a la quimisorción, los conceptos se han empleado exitosamente para la obtención de una valiosa relación entre el volumen de un gas físicamente adsorbido y el área superficial total del adsorbente (véase la Sec. 8-1). Además, el tratamiento de Langmuir puede ampliarse para desarrollar relaciones útiles entre las velocidades de quimisorciím y la velocidad de las reacciones catalíticas, incluso para superficies que

Tabla 7-1 Adsorción física y química.

Parámetro	Adsorción física	Quimisorción
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H_{cond}$)	Alto, del orden de los calores de reacción
Velocidad (energía de activación)	Muy rápida, baja E	No activada, baja E; activada, alta E
Rango de acción	Es posible con capas múltiples	Capa monomolecular
Reversivilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Importancia	Para la determinación del área superficial y el tamaño de los poros	Para la determinación del área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales

[25] 1. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, *40, 1361* (1918).

no obedecen los postulados básicos de la teoría de Langmuir. Esta segunda aplicación se estudia en el Cap. 9. Las etapas de adsorción y **desorción** en la conversión total de reactantes a productos (véase la lista al principio del capítulo) pueden ser muy rápidas y, por tanto, verificarse en una situación prácticamente de equilibrio. Por consiguiente, también es necesario conocer la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbente en el gas (o líquido) y la cantidad adsorbida. En la Sec. 7-6 se consideran estas isotermas de equilibrios, las formas de Langmuir y otras, y en la Sec. 7-7 se estudian las velocidades de adsorción.

7-6 Isotermas de adsorción

A. Tratamiento de Langmuir de la adsorción. Las derivaciones matemáticas de las relaciones pueden llevarse a cabo usando como medida de la cantidad adsorbida, ya sea la fracción de superficie que ha sido recubierta o la concentración del gas adsorbido en dicha superficie. Aunque se ilustrarán ambos procedimientos, el segundo es más útil para los desarrollos cinéticos (Cap. 9). Las suposiciones de importancia son como sigue:[26]

1. Toda la superficie del catalizador tiene la misma actividad para la adsorción; es decir, es una superficie lisa. Sin embargo, se puede emplear el concepto de superficie irregular con centros activos, si se supone que todos los centros activos tienen la misma actividad para la adsorción y que el resto de la superficie no lo tiene, o bien se puede usar una actividad promedio.
2. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Esto quiere decir que la cantidad adsorbida no tiene efecto en la velocidad de adsorción por centro.
3. Toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo, y toda adsorción compleja tiene la misma estructura.
4. El grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie.

En el sistema de una superficie sólida y un gas, las moléculas de éste chocarán continuamente con la superficie y una fracción de ellas se adherirá. Sin embargo, debido a su energía cinética rotacional y vibracional, las moléculas más energéticas se desprenderán continuamente de la superficie. De esta forma, se establecerá un equilibrio, de manera tal que la velocidad a la cual las moléculas chocan con la superficie y permanecen en ella por una cantidad apreciable de tiempo, se equilibrarán exactamente con la velocidad a la que las moléculas se desprenden de la superficie.

La velocidad de adsorción $\mathbf{r}_a$ será igual al número de colisiones, $\mathbf{r}_c$ de las moléculas de gas con la superficie por segundo, multiplicada por un factor F que representa la fracción de las moléculas que chocan y que se adhieren. A una temperatura fija, el número de colisiones será proporcional a la presión p del gas (o a su concentración), y la fracción F será constante. Por tanto, la velocidad de adsorción por unidad de superficie limpia será $\mathbf{r}_c F$. Esto es igual a kp, donde k es una constante que involucra a la fracción F y a la proporcionalidad entre $\mathbf{r}_c$ y p.

[26] También se supone tácitamente que cada centro sólo puede acomodar una partícula adsorbida.

Puesto que la adsorción se limita a capas monomoleculares, la superficie puede dividirse en dos partes: la fracción θ cubierta por una capa monomolecular de moléculas adsorbidas y la fracción $1 - \theta$ que esta descubierta. Ya que solamente pueden adsorberse las moléculas que golpean la superficie no cubierta del catalizador, la velocidad de adsorción por unidad de superficie total será proporcional a $1 - \theta$; esto es,

$$\mathbf{r}_a = kp(1 - \theta) \tag{7-10}$$

La velocidad de adsorción sera proporcional a la fracción θ de la superficie cubierta y está dada por la expresión

$$\mathbf{r}_d = k'\theta \tag{7-11}$$

La cantidad adsorbida en el equilibrio se obtiene igualando $\mathbf{r}_a$ y $\mathbf{r}_d$ y calculando θ. El resultado, llamado isoterma de *Langmuir*, es

$$\theta = \frac{kp}{k' + kp} = \frac{Kp}{1 + Kp} = \frac{v}{v_m} \tag{7-12}$$

donde $K = k/k'$ es la constante de equilibrio de adsorción, expresada en unidades de (presión)‘. La fracción θ es proporcional al volumen de gas adsorbido, v, puesto que la adsorción es inferior a una capa monomolecular. Por tanto, la Ec. (7-12) puede ser considerada como una relación entre la presión del gas y el volumen adsorbido. Esto se indica escribiendo $\theta = v/v_m$, donde v_m es el volumen adsorbido cuando todos los centros activos están cubiertos, esto es, cuando hay una capa monomolecular completa.

La concentración en base a la Ec. (7-12) puede obtenerse introduciendo el concepto de una concentración adsorbida $\bar{C}$, expresada en moles pon gramo de catalizador. Si $\bar{C}_m$ representa la concentración correspondiente a una capa monomolecular completa sobre el catalizador, entonces, la velocidad de adsorción en moles/(s) (g de catalizador) es, por analogía con la Ec. (7-10),

$$\mathbf{r}_a = k_c C_g(\bar{C}_m - \bar{C}) \tag{7-13}$$

donde k_c es la constante de velocidad para el catalizador y C_g es la concentración del componente adsorbible en el gas. De la misma forma, la Ec. (7-11) se transforma en

$$\mathbf{r}_d = k'_c\bar{C} \tag{7-14}$$

En el equilibrio, las velocidades expresadas por las Ecs. (7-13) y (7-14) son iguales, luego

$$\bar{C} = \frac{K_c\bar{C}_m C_g}{1 + K_c C_g} \tag{7-15}$$

donde la constante de equilibrio K_c es ahora igual a k_c/k'_c, y está expresada en unidades de $(\text{conc.})^{-1}$, centímetros cúbicos por mol gramo. Puesto que $\bar{C}/\bar{C}_m = 6$, la Ec. (7-15) puede describirse también como

$$\theta = \frac{K_c C_g}{1 + K_c C_g} \tag{7-16}$$

que es una forma análoga a la Ec. (7-12), pues C_g es proporcional a p.

La Ec. (7-15) predice que los datos de adsorción deben tener la forma general que muestra la Fig. 7-3. Nótese que, a valores bajos de C_g (o bajo recubrimiento de la superficie, θ) la expresión es una línea recta *con* una pendiente igual a $K_c\bar{C}_m$. Los puntos de datos en la Fig. 7-3 corresponden a la adsorción física de n-butano sobre gel de sílice (S_g = 832 m^2/g) a 50 °C.[27] La línea continua representa a la Ec. (7-15), donde

$$\bar{C}_m = 0.85 \times 10^{-3} \text{ mol g/g gel de sílice}$$

y la constante de equilibrio de adsorción es

$$K_c = 4.1 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol g}$$

Para este caso de adsorción física, la Ec. (7-15) concuerda bastante bien con los datos. Las mediciones se hicieron con mezclas de n-butano y helio (a 1 atm de presión total para variar C_g. El porcentaje de n-butano en el gas, correspondiente a la concentración C_g, se muestra como una segunda abscisa en la figura, Ademas, θ se muestra como segunda ordenada. Estos valores se calcularon a partir de $\theta = \bar{C}/\bar{C}_m$. Es interesante observar que la isoterma es lineal hasta llegar a aproximadamente θ = 0.10, esto es, una concentración de gas de 1% de n-butano en He. Esto significa que el denominador de la Ec. (7-15) es casi unitario a concentraciones bajas. La región de linearidad depende del sistema adsorbente-adsorbato. Por ejemplo, para el mismo gel de sílice a 50 °C, la isoterma lineal resulta aplicable hasta 2% de adsorción de propano y hasta más de 4% de etano.

Los datos de quimisorción no siempre concuerdan con la Ec. (7-15). Sin embargo, los conceptos básicos en los que se basa la isoterma de Langmuir, esto es, las ideas de un equilibrio dinámico entre las velocidades de adsorción y desorción y un tiempo de adsorción finito, están bien fundamentadas y son de gran valor para el desarrollo de la cinética de las reacciones catalíticas fluido-sólido. Las Ecs. (7-13) a (7-15) forman la base de las ecuaciones de velocidad que se presentan en el Cap. 9.

B. Otras isotermas y calores de adsorción. Los cinco tipos de isotermas de la Fig. 7-4 se han llegado a observar experimentalmente.[28] Nótese que la forma lineal de la Ec. (7-15),

---

[27] P. Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, 14, 769 (1968).

[28] D. O. Hayward y B. M. W. Trapnell. "Chemisorption", 2a. Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.

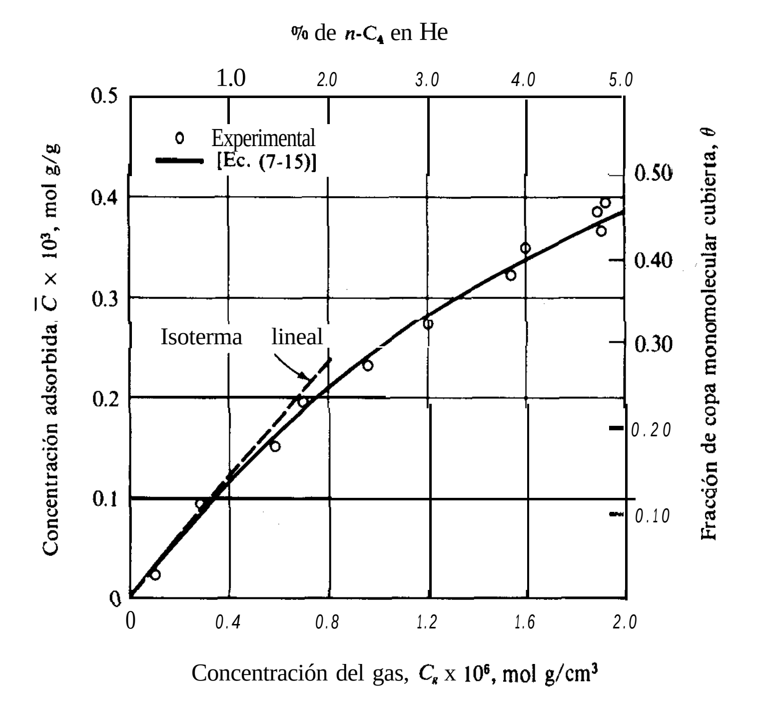


Fig. 7-3 Datos de equilibrio de adsorción para n-butano sobre gel de sílice (área superficial 832 m²/g) a 50 °C.

$$\bar{C} = (K_c \bar{C}_m) C_g \qquad (7\text{-}17)$$

concuerda con las cinco isotermas con concentraciones de fluido muy bajas. Sin embargo, sólo la curva I concuerda con la expresión de Langmuir en todo el intervalo de concentración. Las desviaciones con respecto a la forma de Langmuir, probablemente se deben a los postulados de centros de la misma actividad y a que no hay interacción entre centros ocupados y desocupados. Puede incluso conjeturarse que estas suposiciones corresponden a un calor de adsorción constante. De hecho, es posible[29] derivar la isoterma de Langmuir suponiendo que *AH,* es independiente de θ. El calor de adsorción se determina a partir de datos de equilibrio de adsorción. Primero se aplica la ecuación de Clausius-Clapeyron al sistema de dos fases de gas y componente adsorbido en la superficie:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_\theta = \frac{\Delta H_a}{T(V - V_a)}$$

donde V y V_a son los volúmenes por mol de componente adsorbido en el gas y en la superficie, respectivamente. Despreciando el primero y suponiendo un comportamiento de gas ideal para V se obtiene

[29] K. J. Laidler, *J. Phys. Chem.*, 53, 712 (1949).

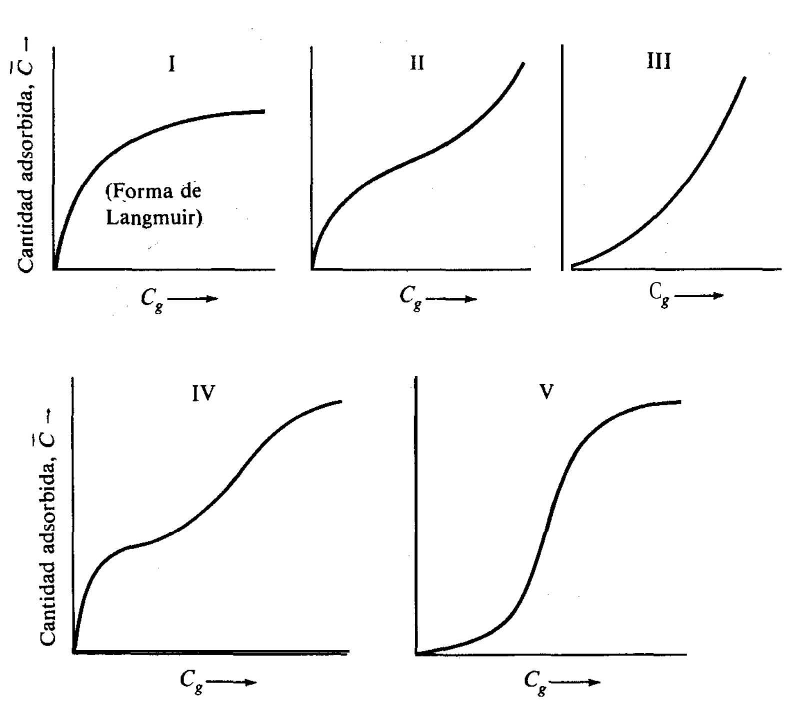


Fig. 7-4 Tipos de isotermas de adsorción,

$$\left[\frac{d(\ln p)}{dT}\right]_\theta = \frac{\Delta H_a}{R_g T^2} \tag{7-18}$$

Para que la ecuación de Clausius-Clapeyron sea válida, el proceso debe ser de una sola variable. Esto significa que la Ec. (7-18) sólo puede aplicarse para una concentración constante del adsorbato en la superficie, esto es, a θ constante. Si se dispone de datos de equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas, se pueden usar las pendientes de las curvas de p en función de T a θ constante, junto con la Ec. (7-18) para calcular ΔH_a. La Fig. 7-5, tomada de Beeck,[30] muestra dichos calores de adsorción isostéricos en función de θ para el hidrógeno sobre diversas películas metálicas. Estos resultados son típicos de casi todos los calores de adsorción, en cuanto a que muestran una disminución de ΔH_a al aumentar la superficie cubierta. Para adsorciones físicas, los valores de ΔH_a son más bajos. Por ejemplo, para nitrógeno y n-butano, los calores de adsorción (con una superficie cubierta esencialmente igual a cero) sobre un catalizador de tamiz molecular (zeolita sintética tipo 5A) son 4.3 y 10.3 kcal/mol g.[31]

Otras dos isotermas muy conocidas pueden clasificarse con relación a su dependencia con respecto a $\Delta H_a - \theta$. La *isoterma de Temkin* puede obtenerse en base a la

[30] O. Beeck, Disc. *Faraday Soc.*, 8, *118* (1950).
[31] N. Hashimoto y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, *12, 353 (1973).*

isoterma de Langmuir, suponiendo que el calor de adsorción disminuye linealmente al aumentar θ.[32] El resultado es

$$\theta = k_1 \ln k_2 p \tag{7-19}$$

donde k_1 y k_2 son constantes a una determinada temperatura. La Fig. 7-5 muestra que una disminución lineal de *AH,* con respecto a θ concuerda con algunos datos para el H_2 sobre películas metálicas. Se ha obtenido[33] una concordancia similar para el N_2 quimisorbido en un catalizador de hierro con promotor.

La ***isoterma de Freundlich*** puede obtenerse[34] suponiendo una disminución logarítmica de ***AH,,*** con respecto a θ; esto es,

$$\text{AH,,} = -\Delta H_0 \ln \theta \tag{7-20}$$

La isoterma corresponde a la forma

$$\theta = c(p)^{1/n} \tag{7-21}$$

donde n tiene un valor superior a la unidad. Debido a su flexibilidad, muchos investigadores han encontrado concordancia entre sus mediciones y la isoterma de Freundlich en un intervalo razonable de concentraciones. Por ejemplo, hidrógeno gaseoso sobre tungsteno[35] y bióxido de azufre (en solución acuosa) sobre carbón activado.[36] En este último sistema, se encontró que la forma de concentración de la Ec. *(7-21)* a 23 °C era

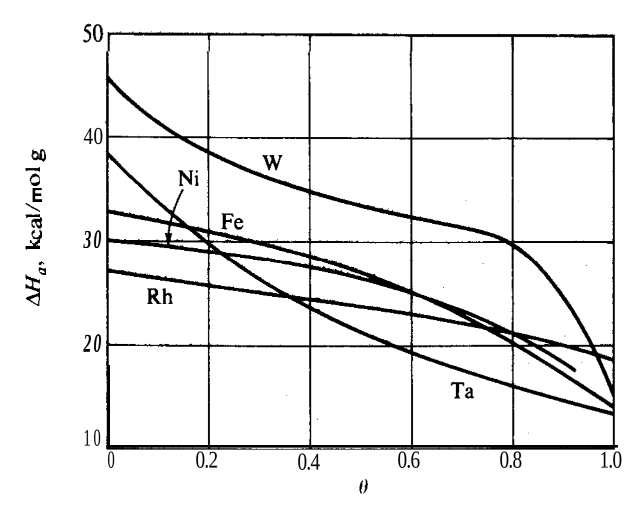


Fig. **7-5** Calores de adsorción en función de la superficie cubierta para el hidrógeno sobre películas metálicas.

[32] A. Frumkin y A. Slygin, *Acta Physico Chem.,* 3, 791 (1935); S. Brunauer, K. S. Love, y R. G. Keenan, *J. Am. Chem. Soc., 64, 751* (1942).

[33] P. H. Emmett y S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc., 56, 35 (1934).*

[34] G. Halsey y H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.,* 15, 624 (1947).

[35] R. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc. (London),* A206, 39 (1951).

[36] Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChE J., 21, 664 (1975).*

$$\bar{C}_{SO_2} = 0.180[(C_L)_{SO_2}]^{1/1.88} \tag{7-22}$$

donde

C_L = concentración del SO, en agua, mol g/cm^3
$\bar{C}$ = Concentración de SO_2 adsorbido, mol g/(g de carbón)

Como conclusión, conviene hacer notar dos puntos. Primero, la isoterma de Freundlich puede reducirse a la forma de Langmuir o de Temkin efectuando las simplificaciones apropiadas. Puede considerarse como una forma empírica general que incluye a otros dos tipos más específicos. Segundo, no puede esperarse que una sola isoterma del tipo de Langmuir o de Temkin concuerde con los datos en la totalidad del intervalo de valores de θ.

7-7 Velocidades de adsorción

Tal como ya se señaló, en el Cap. 9 usaremos la formulación de Langmuir [Ecs. (7-10) y (7-1 1)] para velocidades de adsorción con el objeto de obtener expresiones de velocidad para reacciones catalíticas. También se dijo que pocas veces se puede usar la formulación de Langmuir en un amplio intervalo de concentraciones de adsorbente. Por consiguiente, resulta útil estudiar lo que se sabe acerca de las velocidades de adsorción y comparar esta información con los postulados de Langmuir.

La velocidad a la cual las moléculas de un gas chocan contra una superficie expresada en moléculas/(s) (cm^2 de superficie), es $p/(2\pi m k_B T)^{1/2}$. Si s es la fracción de colisiones que resultan en quimisorción, esto *es, laprobabilidad de adherencia,* la velocidad de adsorción es

$$r_a = \frac{sp}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \tag{7-23}$$

donde p es la presión del gas y m es la masa de la molécula. Tal como lo señalan Hayward y Trapnell,[37] por diversas razones, $s < 1$. Dos de ellas son especialmente importantes: sólo se pueden quimisorber las moléculas que poseen la energía de activación requerida, y las moléculas que poseen la energía necesaria pueden no quimisorberse debido a que la configuración de la molécula y de la superficie pueden no permitir el paso por el complejo activado. La fracción de moléculas que poseen la energía requerida será e^{-E/R_gT}, donde E es la energía de activación para la quimisorción. La probabilidad de configuración para que una molécula ocupe un solo lugar[38] será proporcional a la fracción de la superficie no ocupada, esto es, $1 - \theta$. De esta forma

$$s = \alpha(1 - \theta)e^{-E/R_gT} \tag{7-24}$$

[37] D. 0. Hayward y B. M. W. Trapnell, "Chemisorption", 2a. Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.

[38] Si una molécula (por ejemplo, O_2) se disocia al adsorberse y ocupa dos centros adyacentes, la probabilidad de configuración será $(1 - \theta)^2$, cuando menos para valores bajos de θ.

donde α es la constante de proporcionalidad, también llamada *coeficiente de condensación.* Combinando las Ecs. (7-23) y (7-24) se obtiene

$$\mathbf{r}_a = \frac{\alpha e^{-E/R_g T}}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} p(1 - \theta) \tag{7-25}$$

Esta expresión ideal para la velocidad de adsorción no siempre concuerda con los datos experimentales. Las velocidades observadas disminuyen tan rápidamente al aumentar θ, esto es, la fracción cubierta, que esto sólo puede explicarse si la energía de activación aumenta con θ. Ademas, el coeficiente de condensación puede variar con θ. Estas variaciones pueden deberse a una heterogeneidad de la superficie; es decir, la actividad de los centros varía, por lo que los valores de α y E son diferentes para diversos lugares de la superficie. Los centros más activos tendrían la energía de activación más baja y serían los primeros en ocuparse. Por otra parte, las fuerzas de interacción entre los centros ocupados y los no ocupados también podrían explicar las desviaciones. En cualquier caso, es necesario volver a escribir la Ec. (7-25) mostrando a α y E como funciones de θ:

$$\mathbf{r}_a = \frac{\alpha(\theta) e^{-E(\theta)/R_g T}}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} p(1 - \theta) \tag{7-26}$$

Resulta instructivo comparar la expresión de Langmuir, Ec. (7-10) con la Ec. (7-26). Si esta última es correcta, entonces k de la Ec. (7-10) es una función de la superficie cubierta. Sin embargo, la razón de que α y E sean funciones de θ, es que los dos primeros postulados de la teoría de Langmuir (véase la Sec. 7-6, A) no satisfacen experimentalmente; esto es, en las superficies reales no todos los centros tienen la misma actividad y existen interacciones.

Para muchos casos de quimisorción, la variación de la velocidad con respecto a la superficie cubierta puede incluirse totalmente en el término exponencial de la Ec. (7-26), pues $\alpha(\theta)$ y $1 - \theta$ son funciones mucho mas débiles. Esto conduce al siguiente resultado (para temperatura constante)

$$\mathbf{r}_a = \beta p e^{-\gamma\theta} \tag{7-27}$$

que se conoce con el nombre de *ecuación de Elovich.*[39] La Ec. (7-27) puede obtenerse[40] de la Ec. (7-26) suponiendo que α es constante y que E es una función lineal de θ. También puede derivarse suponiendo que E es constante, pero que el número de centros es una función de la superficie cubierta y de la temperatura.[41]

---

[39] S. Yu. Elovich y G. M. Zhabrova, *Zh. Fiz. Khim.,* 13, 1761 (1939); S. Roginsky y Ya. Zeldovich, *Acta Physicochim.,* 1, 554, 595 (1934).

[40] D. O. Hayward y B. M. W. Trapnell, "Chemisorption," 2a. Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.

[41] H. A. Taylor y N. J. Thon, *J. Am. Chem. Soc.,* **74**, 4169 (1952); M. J. D. Low, *Chem. Rev., 60, 267 (1960).*

Los datos experimentales para velocidades de *quimisorción* son bastante escasos.[42] Usando mediciones de respuesta a pulsaciones,[43] se ha encontrado que las velocidades de adsorción de hidrógeno sobre catalizadores comerciales de níquel y cobalto[44] (sobre Kieselguhr) a temperaturas de unos 297 K, son 1 .O x 10^{-2} y 1.6 x 10^{-3} mol g/(g catalizador)(s). Con técnicas similares se han medido[45] velocidades de adsorción *física* de etano-propano y n-butano sobre gel de sílice a 50 "C. Las constantes de velocidades, $(k_c C_m)$, en el. intervalo de concentraciones para el cual la velocidad es de primer orden [$\bar{C} \rightarrow$ 0 en la Ec. (7-13)], fueron: 167 cm³/(s)(g de gel de sílice) para C_2H_6, 255 para C_3H_8 y aproximadamente 1500 para n-C_4H_{10}. El aumento de la constante de velocidad al incrementarse el peso molecular resulta lógico, pues los hidrocarburos más pesados se adsorben con más rapidez y facilidad. Se ha aplicado la teoría del estado de transición (explicada en la Sec. 2-6 para las reacciones homogéneas en fase gaseosa) para predecir el coeficiente de condensación. La carencia de conocimientos precisos sobre la estructura del complejo activado en la superficie sólida, dificulta estos cálculos y la evaluación de los valores numéricos de las velocidades.

Antes de dejar el tema de las velocidades, es importante mencionar la etapa de desorción. Puesto que la desorción es un proceso endotérmico,[46] generalmente tendrá una energía de activación significativa (véase la Fig. 2-1). Esto significa que la desorción sera un proceso activado aunque la adsorción no lo sea. Si *AH,* es el calor de adsorción en el centro, las energías de activación están correlacionadas en la siguiente forma:

$$E_d = E_a - \Delta H_a \tag{7-28}$$

Se ha encontrado que las velocidades de quimisorción de hidrógeno en un determinado catalizador de níquel no eran activadas" ($E_a \sim 0$), pero la energía de activación de desorción era de 13.8 kcal/mol g, esto es, del mismo orden de magnitud del calor de adsorción (-13.5 kcal/mol g).[47] Para adsorción de hidrógeno sobre un catalizador de cobalto/Kieselguhr, la quimisorción también resultó no activada, con E_d = 5.2 kcal/(mol g).[48]

[42] Véase, por ejemplo, los resúmenes de mediciones de velocidad de quimisorción de Taylor y Thon, y Hayward y Trapnell.

[43] G. Padberg y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 12, 172 (1968); J. C. Adrian y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 18, 57 (1970).

[44] En realidad, las velocidades de intercambio se midieron para deuterio en una atmósfera de hidrógeno, con lo cual, la superficie del catalizador estaba saturada con hidrógeno.

[45] P. Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, 14, 762 (1968).

[46] Algunos procesos de quimisorción son endotérmicos, por lo que, en estos casos, la desorción es exotérmica. Véase J. M. Thomas y W. J. Thomas, "Introduction to the Principies of Heterogeneous Catalysis", Pág. 30, Academic Press Inc., New York, 1967.

[47] G. Padberg y J. M. Smith, loc. cit.

[48] J. C. Adrian y J. M. Smith, loc. cit.

PROBLEMAS

7-1. En forma similar a la Fig. 7-1, muestre esquemáticamente los perfiles de concentración para una reacción catalítica ***reversible*** de primer orden. Considérense tres casos: (*a*) la reacción controla, (*b*) la difusión controla, y (*c*) un caso intermedio.

7-2. Explique por qué la resistencia a la transferencia de masa reduce la velocidad total en mayor grado a temperaturas altas que a bajas. Suponga que no hay resistencia a la transferencia de calor.

7-3. Considérense las reacciones endotérmicas ¿Tienen las resistencias a las transferencias de calor de masa efectos complementarios o contrarios sobre la velocidad total?

7-4. En un reactor continuo se lleva a cabo una reacción gaseosa con un catalizador sólido. El sistema es isotérmico, pero se cree que las resistencias a la transferencia de masa son importantes. (*a*) Supóngase que se aumenta la turbulencia en la región gaseosa cercana a la superficie catalítica. ¿Aumentaría o disminuiría la velocidad total? (*b*) Si el sistema no es isotérmico, la reacción es exotérmica y se aumentara la turbulencia, ¿aumentaría o disminuiría la velocidad total?

7-5. Existe una necesidad creciente de lograr una mejor comprensión de las reacciones a base de bacterias. Por ejemplo, la mayor parte de las plantas de procesamiento de desperdicios de aguas negras para la purificación de aguas municipales se basan en oxidación bacteriana (proceso de lodos activados). Una de las características especiales de la oxidación bacteriana es que las bacterias no sólo catalizan la oxidación de compuestos carbonosos, sino que además, los compuestos de carbono proporcionan el "combustible" para el desarrollo de las bacterias. Considérese como ilustración un reactor de tanque con agitación que opera con régimen continuo de ***estado estable*** y a temperatura constante. La alimentación consiste en una solución acuosa de glucosa (el materia1 carbonoso) que no contiene bacterias. La concentración de glucosa en la alimentación es S_0, y su velocidad volumétrica de flujo al reactor es Q. La mezcla en el tanque contiene bacterias a una concentración B, y la corriente de producto tiene una velocidad de flujo igual a Q. Esta corriente de producto contiene bacterias y glucosa en concentraciones B y S (ambas en mg/L).

Se pueden escribir dos reacciones principales (en una forma muy simplificada) como sigue:

$$1.\quad C_6H_{12}O_6 + B \rightarrow nB + \text{productos inertes} \quad (n > 1)$$

$$2.\quad C_6H_{12}O_6 + O_2 \xrightarrow{B} H_2O + CO_2 + \text{productos inertes}$$

Se ha determinado que las ecuaciones de velocidad de Michaelis-Menten[49] concuerdan con algunas oxidaciones bacterianas. Para condiciones en las que el suministro de oxígeno es adecuado, las ecuaciones para las reacciones 1 y 2 son

$$R_x = \frac{\mu_m S}{K + S}(B)$$

$$R_S = \left(\frac{1}{Y}\right)\frac{\mu_m S}{K + S}(B)$$

donde μ_m y K son constantes de velocidad.

R_x = velocidad de formación de bacterias (masa celular), mg/(L)(h)

R_s = velocidad de desaparición de glucosa (sustrato), mg/(L)(h)

[49] L. Michaelis y M. L. Menten, *Biochem*, Z., 49, 333 (1913).

R_x representa el crecimiento de bacterias de acuerdo a la reacción 1, mientras que R_s es la desaparición total de glucosa mediante *ambas* reacciones.

Obsérvese que la reacción 2 es catalizada por las bacterias. El símbolo Y representa el rendimiento, esto es, la relación de la velocidad de producción de bacterias y la velocidad total de consumo de glusosa. Los demás símbolos de definen en la parte D.

A. Considerando una operación de estado estable, obtenga una relación entre Q/V (llamada velocidad de dilución, D) y la concentración S de glucosa en la corriente de producto.

B. Si S es muy grande con respecto a K_s lo que corresponde a un gran exceso de glucosa en la corriente de alimentación, ¿cómo se simplifica la relación obtenida en la parte A?

C. El resultado obtenido en la parte B proporciona una relación específica entre la velocidad de dilución D y la constante o constantes de velocidad. Si la velocidad real de dilución se aumenta por encima del valor correspondiente a esta relación específica, por ejemplo, aumentando la velocidad de flujo, ¿qué pasará con las bacterias en el reactor?

D. Los siguientes datos son aplicables a un caso particular:

Q = 1.0 L/h
V = volumen de un reactor de tanque con agitación = 4 L
μ_m = constante de velocidad = 0.5 $(h)^{-1}$
K_s = constante en la ecuación de velocidad = 15 mg/L
S_o = 80 mg/L = concentración de glucosa en la alimentación
Y = rendimiento (constante supuesta) = 0.5

Calcule lo siguiente (para operación de estado estable):

1. la concentración de glucosa en la corriente de producto que sale del reactor
2. la concentración de bacterias en la corriente de producto que sale del reactor

E. Considerando las condiciones de la parte D, ¿cuál sería la velocidad volumétrica de flujo mhima que se podría usar evitando el problema mencionado en la parte C?

7-6. Los siguientes datos se obtuvieron a 70 °C para la adsorción de equilibrio del n-hexano en partículas de gel de sílice

Presión parcial del C_6H_{14} en el gas, atm	C_6H_{14} adsorbido, moles g/(g gel)
0.0020	10.5×10^{-5}
0.0040	16.0×10^{-5}
0.0080	21.2×10^{-5}
0.0113	34.6×10^{-5}
0.0156	43.0×10^{-5}
0.0206	47.3×10^{-5}

(*a*) Determine qué tan bien concuerdan estos datos con la isoterma de Langmuir. Establezca los valores de las constantes $\bar{C}_m$ y K_c, por medio de los cuadros medios mínimos de la forma linearizada de la Ec. (7-1.5):

$$\frac{C_g}{\bar{C}} = \frac{1}{K_c\bar{C}_m} + \frac{C_g}{\bar{C}_m}$$

Nótese que al graficar $C_g/\bar{C}$ en función de C_g, se debe obtener una línea recta.

(b) ¿Hasta qué concentración de gas es lineal la isoterma?

7-7. Repita el Prob. 7-6 para los siguientes datos de adsorción de equilibrio de C_6H_6 en el mismo gel de sílice a 110 °C.

Presión parcial del C_6H_6 en el gas, atm	C_6H_6 adsorbido, moles g/(g gel)
5.0×10^{-4}	2.6×10^{-5}
1.0×10^{-3}	4.5×10^{-5}
2.0×10^{-3}	7.8×10^{-5}
5.0×10^{-3}	17.0×10^{-5}
1.0×10^{-2}	27.0×10^{-5}
2.0×10^{-2}	40.0×10^{-5}

7-8. ¿Puede representar la isoterma de Freundlich, Ec. (7-21), los datos de adsorción física del n-hexano del Prob. 7-6? ¿Cuáles son los valores apropiados de c y n?

7-9. ¿Concuerda la isoterma de Temkin con los datos de n-hexano del prob. 7-6?

7-10. Ward[50] estudió la quimisorción de hidrógeno en cobre pulverizado y encontró que el calor de adsorción era independiente de la cantidad de superficie cubierta. Los datos de equilibrio de los experimentos a 25 °C son como sigue:

Presión de hidrógeno mm de Hg	1.05	2.95	5.40	10.65	21.5	45.1	95.8	204.8
Volumen adsorbido, cm^3 a 0 °C y 1 atm	0.239	0.564	0.659	0.800	0.995	1.160	1.300	1.471

¿Qué clase de isoterma concuerda con estos resultados?

7-11. Brunauer y cols.[51] llegaron a la conclusión de que la isoterma de Temkin, Ec. (7-19), explicaba los datos de quimisorción de equilibrio para el N_2 en un catalizador de síntesis de amoníaco (polvo de hierro con un promotor). Los datos obtenidos a 396 °C son como sigue:

Presión de nitrógeno kPa	3.33	7.06	20.0	52.9	102
Volumen adsorbido $\times 10^6$, m^3 a 273 K y 101.3 kPa	2.83	3.22	3.69	4.14	4.55

¿Se puede llegar a la conclusión de Brunauer graficando los datos de acuerdo con las formas lineales de las isotermas de Langmuir, Temkin y Freundlich? Explique la respuesta.

7-12. Grafique el calor-de adsorción isostérico en función de la cantidad adsorbida en base a los siguientes datos de Shen y Smith[52] para benceno con gel de sílice.

---

[50] A. F. H. Ward, *Proc. Roy. Soc. (London),* A133, 506 (1931).
[51] S. Brunauer, K. S. Love, y R. G. Keenan, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 751 (1942).
[52] John Shen y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7, 100 (1968).

Presión parcial del benceno, atm	Moles adsorbidos/g gel x 10’			
	70°C	90°C	110°C	130°C
5.0×10^{-4}	14.0	6.7	2.6	1.13
1.0×10^{-3}	22.0	11.2	4.5	2.0
2.0×10^{-3}	34.0	18.0	7.8	3.9
5.0×10^{-3}	68.0	33.0	17.0	8.6
1.0×10^{-2}	88.0	51.0	27.0	16.0
2.0×10^{-2}		78.0	42.0	26.0

7-13. Muestre que la ecuación de Elovich para la velocidad de quimisorción puede integrarse con respecto a la superficie cubierta (a presión constante del gas adsorbente) para obtener

$$\theta = a \ln (1 + bt)$$

donde t es el tiempo desde el inicio del proceso de adsorción, y a y b son constantes. Si la energía de activacion para la quimisorción es una función lineal de la superficie cubierta, derive, de acuerdo con $E = E_0 + c\theta$, la forma integrada de la ecuación de Elovich.

7-14. Ward[53] ha estudiado la quimisorción de hidrógeno sobre partículas pequeñas de cobre a 25 °C. Sus datos para una corrida son:

Presión de hidrógeno’, cm de Hg	Volumen de hidrógeno adsorbido, a 25 °C y 1 atm
0.019	0.042
0.066	0.138
0.097	0.163
0.101	0.161
0.110	0.171
0.190	0.221
0.265	0.256
0.405	0.321
0.555	0.371
0.750	0.411
0.815	0.421
1.19	0.471
1.75	0.550

¿Concuerdan estos datos con la isoterma de Langmuir o la de Freundlich?

[53] A. F. H. Ward, *Proc, Roy. Soc. (London),* A133, 506 (1931).

8

CATALIZADORES SOLIDOS

En el Cap. 7 se estudiaron los conceptos generales de la catálisis. Ahora procederemos a considerar específicamente los catalizadores. Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial. Es difícil obtener áreas superficiales externas de más de 1 m^2/g por medio de una subdivisión de sólidos no porosos en partículas pequeñas (véase el Ej. 8-1). Para que resulten efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 5 a 1000 m^2/g. Por consiguiente, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos. En este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de reacción. El objetivo de la primera parte de este capítulo consiste en presentar los métodos para medir las propiedades físicas (geométricas) pertinentes. Después de esto se discuten las teorías de los comportamientos catalíticos de los sólidos, incluyendo una lista de catalizadores típicos para diversos tipos de reacciones. Finalmente, se estudian los aspectos prácticos como la preparación de catalizadores, los venenos y los parametros.

La importancia del área superficial para la actividad catalítica resulta evidente al considerar el caso del níquel. Este metal es un catalizador muy activo en ciertas condiciones para la oxidación y la hidrogenación, pues adsorbe tanto oxígeno como hidrógeno. El área superficial de un sólido tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador. Por ejemplo, si se sostiene en la mano una muestra de níquel tipo Raney recién preparado, que es altamente poroso y tiene una gran área superficial, inmediatamente se sentirá el calor debido a la adsorción de oxígeno. En la misma masa de níquel no poroso no se sentirá dicho calor. Esta relación entre el área superficial y el grado de adsorción ha conducido al desarrollo de materiales altamente porosos con áreas hasta de 1500 m^2/g. Algunas veces, el propio material catalítico puede prepararse en una forma con una alta área superficial. Cuando esto no es posible, se pueden usar materiales que sí se puedan preparar de esta forma, como portadores sobre los cuales se dispersa la sustancia catalítica. El gel de sílice y la alúmina se usan mucho como materiales portadores.

La dependencia de las velocidades de adsorción y de las reacciones catalíticas de la superficie, impone la necesidad de contar con un método confiable para la medición del área superficial. Para áreas superficiales en el intervalo de cientos de metros cuadrados por gramo, se necesita un material poroso con radios de poros cilíndricos (véase la Sec. 8-1) del orden de 10 a 100 Å . El siguiente ejemplo muestra que estas áreas son imposibles con partículas no porosas del tamaño que puede fabricarse económicamente.

Ejemplo 8-1. El secado por aspersión y otros procedimientos para la fabricación de partículas diminutas pueden producir tamaños tan pequeños como 2-5 micras. Calcule el área superficial externa de partículas esféricas no porosas de 2 micras de diámetro. ¿Qué tamaño de partículas se necesitaría para una superficie externa de 100 m^2/g (10^5 m^2/kg)? La densidad de las partículas es 2.0 g/cm^3 (2.0 x 10^3 kg/m^3).

SOLUCIÓN: El área superficial externa por unidad de volumen de una partícula esférica de diámetro d_p es

$$\frac{\pi d_p^2}{\pi d_p^3/6} = \frac{6}{d_p}$$

Si la densidad de la partícula es ρ_p, el área superficial, por gramo de partículas, sería

$$S_g = \frac{6}{\rho_p d_p}$$

Para d_p = 2 micras (2 x 10^{-4} cm) y ρ_p = 2.0 g/cm^3,

$$S_g = \frac{6}{2(2 \times 10^{-4})} = 1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g } (1.5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg})$$

o

$$S_g = 1.5 \text{ m}^2/\text{g } (1.5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg})$$

Esta es prácticamente la mayor área superficial que puede esperarse para partículas no porosas. Si se requiriera una superficie de 100 m^2/g, las partículas esféricas tendrían un diámetro de

$$d_p = \frac{6}{\rho_p S_g} = \frac{6}{2.0(100 \times 10^4)} = 0.03 \times 10^{-4} \text{ cm } (0.03 \times 10^{-6} \text{ m})$$

o

$$d_p = 0.03 \text{ micra}$$

* En la actualidad no es posible producir a escala comercial partículas tan pequeñas como éstas. Puede mencionarse que las partículas de menor tamaño que se usan en un reactor de lecho fluidificado no pasan por un cedazo de 400 mallas, que corresponde a aberturas de 37 micras.

Los efectos cuantitativos de la transferencia de masa y de energía en el interior de la partícula sobre la velocidad, cuando la reacción se verifica en la superficie interior de los poros de una partícula catalítica, se estudian en el Cap. 11. El método para predecir estos efectos requiere un modelo geométrico para evaluar la cantidad y la distribución de los espacios vacíos dentro del complejo de la estructura porosa de la partícula. Sería preferible conocer el tamaño y la forma de cada espacio vacio en la partícula. Sin embargo, careciendo de esta información, los parámetros del modelo deben evaluarse en base a propiedades geométricas confiables y de fácil obtención. Además del área superficial, existen otras tres propiedades que cumplen estos requerimientos: el volumen de espacios vacíos, la densidad del material sólido en la partícula y la distribución del volumen de espacios vacíos de acuerdo con el tamaño de los mismos (distribución del volumen de poros). Los métodos de medición de estas cuatro propiedades se consideran en las Secs. 8-1 a 8-3.

8-1 Determinación del área superficial

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 "C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Emmett[1] ha explicado claramente las etapas históricas del desarrollo del método Brunauer-Emmett-Teller.[2] Puede existir alguna incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con este método corresponden con exactitud al Brea superficial. Sin embargo, esto tiene poca importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles. Cabe aclarar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, sólo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor. Además, cuando el catalizador está dispersado en un portador de área considerable, es posible que sólo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos y esta área puede ser de varios átomos de profundidad. Por tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupos de modo que la superficie catalítica sea menor que si los átomos estuvieran más completamente dispersos o separados. Por ejemplo, se encontró que un catalizador de níquel sobre Kieselguhr

[1] P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. I, Cap. 2, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.

[2] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).

tiene una superficie de 205 m^2/g, medida por adsorción de nitrógeno.[3] Para determinar el área recubierta por átomos de níquel, se quimisorbió hidrógeno a 25 "C. En base a la cantidad de hidrógeno quimisorbido, se calculó que el área superficial de átomos de níquel es de unos 40 m^2/g. Sería muy útil conocer las áreas superficiales para quimisorción del reactante en las condiciones de la reacción. Sin embargo, esto requeriría la medición de cantidades de quimisorción relativamente pequeñas, a diferentes y a veces difíciles condiciones (alta temperatura y/o presión), para cada sistema reaccionante. En contraste, el nitrógeno puede adsorberse fácil y de manera rápida en forma rutinaria con equipo normal.

En el método clásico para determinar áreas superficiales se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido.' El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atm. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal. Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación. En la Fig. 8-1 se muestran los resultados típicos del trabajo de Brunauer y Emmett[5] para la adsorción de diversos gases en una muestra de 0.606 g de gel de sílice. Para simplificar el procedimiento experimental clásico, se ha desarrollado un método de flujo en el cual se hace pasar continuamente sobre la muestra del sólido, una mezcla de helio (u otro gas no adsorbido) y del gas adsorbible.[6] La presión total de operación es constante y la presión parcial del gas se hace variar cambiando la composición de la mezcla. El procedimiento' consiste en hacer pasar una mezcla de composición conocida,sobre la muestra sólida hasta lograr el equilibrio, esto es, hasta que el sólido haya adsorbido una cantidad del componente adsorbible correspondiente al equilibrio a su presión parcial en la mezcla. Después se desorbe el gas calentando la muestra mientras se hace pasar una corriente de helio puro. La cantidad desorbida se mide con una celda de conductividad térmica u otro tipo de detector. Esto proporciona un punto en una isoterma, tal como lo muestra la Fíg. 8-1. Entonces se repite el proceso con composiciones sucesivamente diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma.

Las curvas en la Fig. 8-1 son similares en cuanto a que a bajas presiones aumentan más o menos rápido, aplanándose en una sección línea1 a presiones intermedias y, por último, aumentan su pendiente a mayores niveles de presión. Después de un análisis cuidadoso de muchos datos, se concluyó que la parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción monomolecular completa. Si este punto pudiera

---

[3] G. Padberg y J. M. Smith, *J. Catalysis*, **12**, 111 (1968).

[4] Para una descripción completa del aparato y las técnicas véase L. G. Joyner, "Scientific and Industrial Glass Blowing and Laboratory Techniques", Instruments Publishing Company, Pittsburgh, 1949; véase también S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", Vol. 1, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1943.

[5] S. Brunauer y P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, *59*, *2682* (1937).

[6] F. M. Nelson y F. T. Eggertsen, *Anal. Chem.*, *30*, 1387 (1958).

[7] Para una descripción del procedimiento de operación y los datos experimentales, véase S. Masamune y J. M. Smith [*AIChE J.*, 10, 246 (1964)] para la adsorción de nitrógeno en Vycor (vidrio poroso).

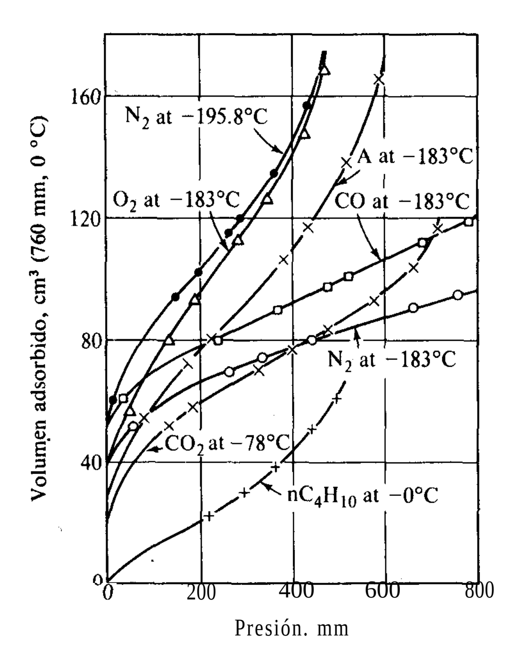


Fig. 8-1 Isotermas de adsorción para varios gases en una muestra de 0.606 g de gel de sílice ***[Reproducido con permiso de "Catalysis", Vol. I, por P. H. Emmett (Ed.) Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954].***

localizarse con precisión, el volumen de una capa de gas, v_m, podría leerse de la curva y evaluarse la superficie. El método de Brunauer-Emmett-Teller localiza este punto a partir de una ecuación obtenida extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples. El desarrollo se puede resumir en la siguiente forma: La Ec. (7-12) se transforma a

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{p}{v_m} \tag{8-1}$$

Brunauer, Emmett y Teller adaptaron esta ecuación para adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m p_0} \tag{8-2}$$

donde p_0 es la presión de vapor o de saturación y c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.

De acuerdo con la Ec. (8-2), una gráfica de $p/v(p_0 - p)$ en función de p/p_0 debe dar una línea recta. En la Fig. 8-2 se vuelven a graficar de esta forma los datos de la Fig. 8-1. Resulta también muy significativo que dichas líneas rectas puedan extrapolarse con seguridad hasta $p/p_0 = 0$. La intercepción Z obtenida con esta extrapola-

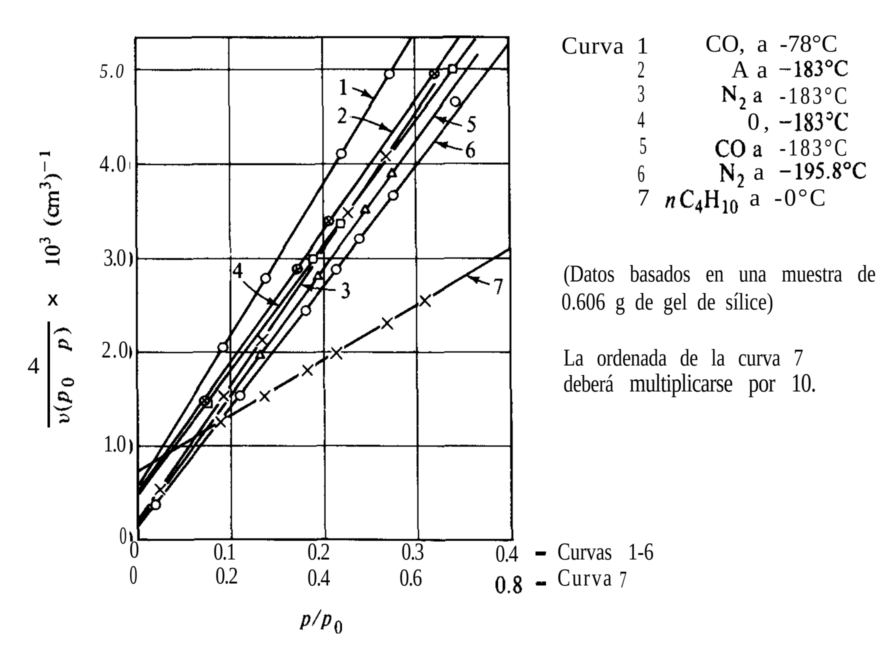


Fig. 8-2 Gráfica de la [Ec (8-2)] de Brunauer-Emmett-Teller para los datos de la Fig. 8-1 *[Reproducido con permiso de "Catalysis", Vol 1, por P. H. Emmett (Ed.). Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954].*

ción, junto con la pendiente de la línea recta, s, proporciona dos ecuaciones de las cuales puede obtenerse v_m,

$$I = \frac{1}{v_m c} \quad \text{a } p/p_0 = 0 \tag{8-3}$$

$$s = \frac{c - 1}{v_m c} \tag{8-4}$$

Resolviéndolas para el volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, se obtiene

$$v_m = \frac{1}{I + s} \tag{8-5}$$

El volumen v_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar el área absoluta es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta Brea por molécula es α, el área de superficie total está dada por la relación

$$S_g = \left[\frac{v_m N_0}{V}\right]\alpha \tag{8-6}$$

donde N_0 es el número de Avogadro, 6.02 x 10^{23} moléculas/mol, y Ves el volumen por mol de gas a las condiciones de v_m . Puesto que v_m se registra a temperatura y presión normales, V = 22 400 cm^3/mol g. El término en el paréntesis rectangular representa el número de moléculas adsorbidas. Si v_m se basa en una muestra de 1 .O g, S_g es la superficie total por gramo de adsorbente sólido.

El valor de α ha sido objeto de considerables investigaciones. Emmett y Brunauer[8] propusieron que α fuera el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales. El resultado obtenido por ellos es un poco mayor que el que se obtiene, suponiendo que las moléculas adsorbidas son esféricas y que su área proyectada en la superficie es circular. La ecuación propuesta es

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_0 \rho}\right]^{2/3} \tag{8-7}$$

donde M es el peso molecular y ρ es la densidad de las moléculas adsorbidas. El término en paréntesis rectangulares representa el volumen de una molécula adsorbida. La densidad normalmente se toma como la del líquido puro a la temperatura del experimento de adsorción. Por ejemplo, para el N_2 a -195.8 "C, ρ = 0.808 g/cm^3 y el área por molécula calculada con la Ec. (8-7) es 16.2 x 10^{-16} cm^2, o 16.2 $Å^2$. Si se usa este resultado en la Ec. (8-6), junto con los valores conocidos de N_o y V, el área superficial por gramo es

$$S_g = 4.35 \times 10^4 v_m \quad cm^2/g \text{ de adsorbente sólido} \tag{8-8}$$

La Tabla 8-1 muestra los valores de áreas superficiales determinados con el método de Brunauer-Emmett-Teller para algunos catalizadores y portadores comunes. En los Ejs. 8-2 y 8-3 se ilustran los cálculos de áreas superficiales a partir de los datos de adsorción.

Ejemplo 8-2. Utilice la gráfica de Brunauer-Emmett-Teller de la Fig. 8-2 para estimar el área superficial por gramo de gel de sílice. Use los datos de adsorción de nitrógeno a -195.8 °C.

SOLUCIÓN: En base a la curva de la Fig. 8-2, la intercepción con la ordenada es

$$Z = 0.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

La pendiente de la curva es

$$s = \frac{(5.3 - 0.1) \times 10^{-3}}{0.4 - 0} = 13 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

Estos valores de s e Z pueden ser sustituidos en la Ec. (8-5) para obtener v_m,

[8] P. H. Emmett y S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, *59, 1553 (1937).*

Tabla 8-1 Area de superficie, volumen de poros y radio medio de poros para algunos catalizadores sólidos.

Catalizador	Area de superficie m^2/g	Volumen de poros, cm^3/g	Radio medio de poros, A
Carbones activados	500-1500	0.6-0.8	10-20
Geles de sílice	200-600	0.4	15-100
Catalizadores de Si0 Al_2O_3 para cracking	200-500	0.2-0.7	33-150
Arcillas activadas	150-225	0.4-0.52	100
Alúmina activada	175	0.39	45
Celita (Kieselguhr)	4.2	1.1	11000
Catalizadores para la síntesis del amoniaco, Fe	....	0.12	200-1000
Piedra pómez	0.38		
Cobre fundido	0.23		

REFERENCIA: Tomado de A. Wheeler, "Advances in Catalysis", Vol. III, Págs. 250-326, Academic Press, Inc., New York, 1950.

$$v_m = \frac{10^3}{0.1 + 13}\,\frac{1}{(0.606)} = 126\ cm^3/g \text{ de catalizador}$$

Se introduce el factor 0.606 debido a que los datos de la Fig. 8-2 son para 0.606 g de gel de sílice, y v_m es el volumen monomolecular por gramo. Para nitrógeno a − 195.8 "C, la aplicación de la Ec. (8-8) da

$$S_g = 4.35(126) = 550\ m^2/g$$

Ejemplo 8-3. Para propósitos de comparación, estime el área superficial del gel de sílice utilizando los datos de adsorción de oxígeno a − 183 "C. La densidad del oxígeno líquido a − 183 °C aparece en las Tablas Internacionales de Valores Críticos como 1.14 g/cm^3.

SOLUCIÓN: Primero debe calcularse el área de una molécula de O_2 adsorbida, empleando la Ec. (8-7):

$$\alpha = 1.09\left[\frac{32}{(6.02 \times 10^{23})1.14}\right]^{2/3} = 14.2 \times 10^{-16}\ cm^2$$

Con este valor de α, la Ec. (8-6) para el área es

$$S_g = \frac{v_m(6.02 \times 10^{23})}{22{,}400}\,14.2 \times 10^{-16} = 3.8 \times 10^4 v_m \quad cm^2/g$$

De la Fig. (8-2), curva 4,

$$I = 0.40 \times 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-3}$$

$$s = \frac{(5.4 - 0.4) \times 10^{-3}}{0.38 - 0} = 13.2 \times 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-3}$$

Entonces, de la Ec. (8-5) el volumen monomolecular por gramo de gel de sílice es

$$v_m = \frac{10^3}{0.4 + 13.2}\,\frac{1}{(0.606)} = 122\ \mathrm{cm}^3/\mathrm{g}\ \text{de catalizador}$$

Finalmente, sustituyendo este valor de v_m en la expresión para el área, se obtiene

$$S_g = 3.8 \times 10^4(122) = 465 \times 10^4\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{g} \quad \text{o } 465\ \mathrm{m}^2/\mathrm{g}$$

La diferencia en áreas determinadas empleando los datos de N_2 y O_2 es algo mayor que la que se esperaría normalmente para estos gases. La curva de adsorción del N_2 a $-183\ ^\circ C$ da un valor que está más de acuerdo con 550 m^2/g (véase el Prob. 8-7).

8-2 Volumen de espacios vacíos y densidad del sólido

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se puede estimar hirviendo una muestra previamente pesada sumergida en un líquido como el agua. Después de que se ha desplazado el aire de los poros, la muestra se seca superficialmente y se pesa. El aumento de peso dividido entre la densidad del líquido, es igual al volumen de los poros.

Un procedimiento más preciso *es* el *método de helio-mercurio.* Se mide el volumen de helio desplazado por una muestra de catalizador; después se elimina el helio y se mide el volumen de mercurio desplazado. Puesto que el mercurio no llena los poros de la mayoría de los catalizadores a presión atmosférica, la diferencia de volúmenes da el volumen de poros de la muestra de catalizador. El volumen de helio desplazado es una medida del volumen ocupado por el material sólido. A partir de esto y del peso de la muestra, se puede obtener la densidad de la fase sólida, ρ_s. Entonces, la fracción de espacios vacíos o porosidad de la partícula puede determinarse con la ecuación

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de espacios vacíos (poros) de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{m_p V_g}{m_p V_g \times m_p\,(1/\rho_S)}$$

$$= \frac{V_g \rho_S}{V_g \rho_S + 1} \tag{8-9}$$

donde m_p *es* la masa de la partícula y V_g es el volumen de espacios vacíos por gramo de partículas. Si se pesa la muestra de partículas, la masa dividida entre el volumen de

mercurio da la densidad de las partículas porosas ρ_p. Nótese que la porosidad se puede obtener también de la densidad por medio de la expresión

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de espacios vacíos}}{\text{volumen total}} = \frac{V_g}{1/\rho_p} = \rho_p V_g \tag{8-10}$$

Con el método helio-mercurio pueden determinarse el volumen de poros, la densidad del sólido y la porosidad de una partícula catalizadora. Los valores de ϵ_p son del orden de 0.5, indicando que la partícula tiene aproximadamente la mitad de espacios vacíos y la mitad de material sólido. Puesto que las porosidades totales en lechos empacados, son de aproximadamente 0.4, una regla general para los reactores catalíticos de lecho fijo es que cerca del 30% del volumen es espacio de poros, 30% es de catalizador sólido y portador y 40% es de espacios vacíos entre las partículas del catalizador. Los catalizadores pueden mostrar considerables diferencias en estos valores promedio, tal como lo indican los Ejs. 8-4 y 8-5 y la Tabla 8-2.

Ejemplo 8-4. En un experimento para determinar el volumen de poros y la porosidad de las partículas catalíticas, se obtuvieron los siguientes datos en una muestra de sílice activada (granular, 4 a 12 mallas):

Masa de la muestra del catalizador colocada en la cámara = 101.5 g.
Volumen de helio desplazado por la muestra = 45.1 cm^3.
Volumen de mercurio desplazado por la muestra = 82.7 cm^3.

Calcule las propiedades requeridas.

SOLUCIÓN: El volumen de mercurio desplazado, menos el volumen de helio desplazado, es el volumen de los poros. Por consiguiente,

$$V_g = \frac{82.7 - 45.1}{101.5} = 0.371\ cm^3/g$$

El volumen del helio es también una medida de la densidad del material solido en el catalizador. Es decir,

$$\rho_S = \frac{101.5}{45.1} = 2.25\ g/cm^3$$

Sustituyendo los valores de V_g y ρ_s en la Ec. (8-9) se obtiene la porosidad de las partículas de gel de sílice.

$$\varepsilon_p = \frac{0.371(2.25)}{0.371(2.25) + 1} = 0.455$$

Para evitar caídas de presión excesivas y mejorar la resistencia mecánica, es conveniente compactar las partículas en forma de gránulos de 1/16 a 1/2 plg. Por lo ge-

neral, los gránulos son cilíndricos, aunque a veces se usan también en forma granular o esférica. La aglomeración de las partículas ***porosas*** produce un gránulo que contiene dos regiones de espacios vacíos: espacios pequeños dentro de las partículas individuales, y mayores entre las propias partículas. Por tanto, se dice que estos materiales contienen ***sistemas porosos bidispersos.*** Aunque la forma y la naturaleza de estas regiones vacias pueden variar desde hendiduras muy pequeñas hasta una región continua rodeando a un grupo de partículas, se ha hecho costumbre llamar ***poros*** a ambas regiones. Por lo común, a los espacios vacíos en el interior de las partículas se les llama ***microporos,*** mientras que a las regiones vacías entre las partículas se les denomina ***macroporos.*** El término ***partícula*** se refiere exclusivamente a la pequeña unidad individual con la cual se produce el gránulo. Se empleara esta nomenclatura en la discusión de los catalizadores sólidos.

Los gránulos de uso más común son quizá los de alúmina. Las partículas porosas de alúmina (20 a 200 micras de diámetro) con microporos de 10 a 200 Å de diámetro, se pueden preparar fácilmente mediante secado por aspersión. Estas partículas, relativamente blandas, se procesan para formar gránulos. La macroporosidad y el diámetro de los macroporos dependen de la presión de granulación y pueden hacerse variar en un amplio intervalo. La Tabla 8-2 muestra las propiedades macro y micro de cinco tipos de gránulos de alúmina preparados a diversas presiones. La densidad del gránulo que se registra en la segunda columna, es mas o menos proporcional a la presión usada. La comparación de la mayor densidad de gránulos con la más baja, muestra que el volumen de macroporos ha disminuido de 0.670 a 0.120 al aumentar la presión de granulación, mientras que el volumen de microporos sólo ha disminuido de 0.434 a 0.365.

Se ha comprobado que la superficie externa de las partículas más finas (Ej. 8-1) es pequeña con respecto a la superficie interna de los poros. Por tanto, la superficie de un gránulo catalítico corresponde predominantemente a los pequeños poros del interior de las partículas. La superficie externa de las partículas y, desde luego, el Brea externa de los gránulos, son despreciables.

Los volúmenes y las porosidades de macroporos y microporos de un catalizador bidisperso se calculan usando los mismos métodos de los sistemas porosos monodispersos. El Ej. 8-5 ilustra este procedimiento.

Tabla 8-2 Propiedades físicas de gránulos de alúmina.

Densidad, g/cm^3		Volumen de poros, cm^3/g'		Fracción de espacios vacíos		
Partícula	Gránulo	Micro	Macro	Total	Macro	micro
1.292	1.121	0.365	0.120	0.543	0.134	0.409
1.264	1.010	0.383	0.198	0.587	0.200	0.387
1.238	0.896	0.400	0.308	0.634	0.275	0.359
1.212	0.785	0.416	0.451	0.680	0.353	0.327
1.188	0.672	0.434	0.670	0.725	0.450	0.275

NOTA: Todas las propiedades están basadas en Al_2O_3. Micro se refiere a radios de poro menores de 100 Å, y macro a radios superiores a 100 Å .

REFERENCIA: R. A. Mischke y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.,* 1, 288 (1962).

Ejemplo 8-5. Se prepara un catalizador de hidrogenación empapando partículas de alúmina (de 100 a 150 mallas) con una solución acuosa de $NiNO_3$. Después de un proceso de secado y reducción, las partículas contienen aproximadamente 7% de Ni0 en peso. Este catalizador se compacta en gránulos cilíndricos grandes para efectuar estudios de velocidad. Las medidas globales de un gránulo son

Masa = 3.15 g
Diámetro = 1 .00 plg
Espesor = ¼ plg
Volumen = 3.22 cm^3

Las partículas de Al_2O_3 contienen microporos y el proceso de granulación introduce macroporos rodeando a las partículas. En base a los métodos experimentales ya descritos, se determina que el volumen de macroporos del gránulo es 0.645 cm^3 y el de microporos 0.40 cm^3/g de partículas. A partir de esta información calcule:

(a) La densidad del gránulo
(b) El volumen de macroporos en centímetros cúbicos por gramo
(c) La fracción de macroporos en el ***gránulo***
(*d*) La fracción de microporos en el ***gránulo***
(e) La fracción de sólidos
(*f*) La densidad de las ***partículas***
(*g*) La densidad de la fase sólida
(h) La fracción de espacios vacíos de las ***partículas***

SOLUCIÓN:

(a) La densidad del gránulo es

$$\rho_P = \frac{3.15}{3.22} = 0.978 \text{ g/cm}^3$$

(b) El volumen de macroporos por gramo es

$$(V_g)_M = \frac{0.645}{3.15} = 0.205 \text{ cm}^3/\text{g}$$

(c) La fracción de macroporos, ϵ_M, se obtiene aplicando la Ec. (8-10) al gránulo. Por tanto,

$$\epsilon_M = \frac{\text{volumen de macroporos}}{\text{Volumen total}} = \frac{(V_g)_M}{1/\rho_P} = \frac{0.205}{1/0.978} = 0.200$$

(*d*) Puesto que

$$(V_g)_\mu = 0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$$

la fracción de microporos, ϵ_μ, en el gránulo es

$$\varepsilon_\mu = \frac{(V_g)_\mu}{1/\rho_P} = \frac{0.40}{1/0.978} = 0.391$$

(e) La fracción de sólidos, ϵ_s, está dada por

$$1 = \varepsilon_M + \varepsilon_\mu + \varepsilon_S$$

$$\varepsilon_S = 1 - 0.200 - 0.391 = 0.409$$

(*f*) La densidad ρ_p de las ***partículas*** puede calcularse corrigiendo el volumen total del gránulo con respecto al volumen de macroporos. De esta forma,

$$\rho_p = \frac{3.15}{3.22 - 0.645} = 1.22 \text{ g/cm}^3$$

o, en términos de 1 g de gránulos,

$$\rho_p = \frac{1}{1/\rho_P - (V_g)_M} = \frac{\rho_P}{1 - (V_g)_M \rho_P}$$

$$\rho_p = \frac{0.978}{1 - 0.205(0.978)} = 1.22 \text{ g/cm}^3$$

(*g*) La densidad de la fase sólida es

$$\rho_S = \frac{\text{masa del gránulo}}{(\text{volumen del gránulo})\epsilon_s}$$

$$= \frac{\rho_P}{\varepsilon_S} = \frac{0.978}{0.409} = 2.39 \text{ g/cm}^3$$

(h) La fracción de espacios vacíos de las ***partículas*** está dada por

$$\varepsilon_p = \frac{(V_g)_\mu}{1/\rho_p} = \rho_p (V_g)_\mu$$

$$= 1.22(0.40) = 0.49$$

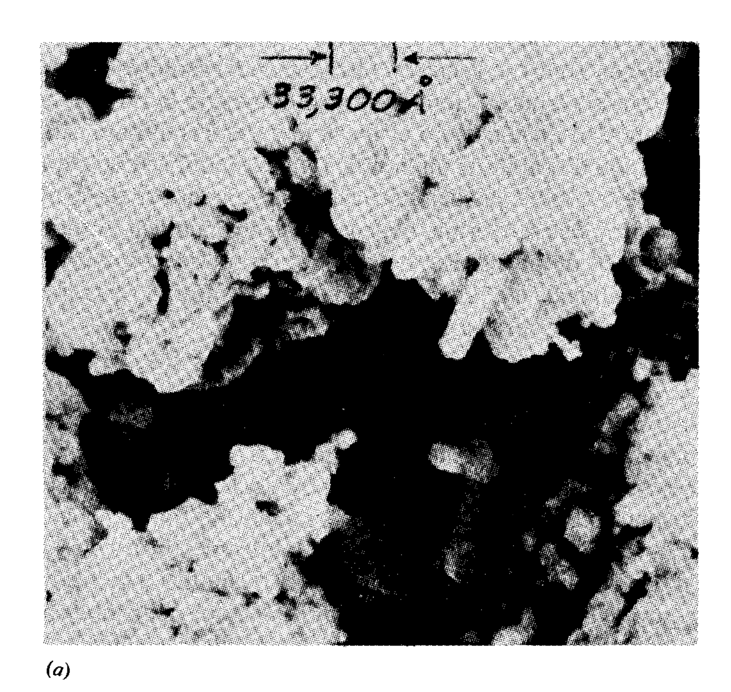
Para este gránulo, una fracción igual a $\epsilon_M + \epsilon_\mu = 0.591$ corresponde a espacios vacíos y 0.409 a sólidos. De las partículas individuales, una fracción de 0.49 es espacios vacíos. Nótese que todos estos resultados se calcularon a partir de la masa y el volumen del gránulo y de las mediciones de los volúmenes de macroporos y microporos.

8-3 Distribución del volumen de poros

En el Cap. ll se vera que la efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas puede depender no sólo de la cantidad de espacios vacíos (V_g), sino también del tamaño de las aberturas. Por consiguiente, es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en un catalizador en base al tamaño y a las aberturas. Este es un problema difícil puesto que los espacios vacíos de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud y, por lo general, están interconectados. Además, estas características pueden variar notablemente de un tipo de partícula catalítica a otro. La Fig. 8-3 muestra fotografías con un microscopio electrónico (de tipo analizador) de partículas porosas de plata (S_g = 19.7 m^2/g). El material se preparó reduciendo un precipitado de fumarato de plata por calentamiento a 350 °C en una corriente de nitrógeno. Es probable que las regiones oscuras de mayor tamaño representen espacios vacíos entre las partículas individuales, y las zonas oscuras más pequeñas sean espacios vacíos en el interior de las partículas. Las porciones claras son plata sólida. La compleja y desordenada geometría muestra que es muy poco realista describir los espacios vacíos como poros. Se puede predecir que otros materiales muy porosos como la alúmina y la sílice, tienen fases vacías igual de continuas y complejas. Para un material como el Vycor, con una porosidad relativamente baja (0.3) y una fase sólida continua, el concepto de espacios vacíos como poros es muy poco razonable.

En vista de la evidencia del tipo de la Fig. 8-3, es poco probable que se llegue a contar con descripciones cuantitativas detalladas de la estructura de los espacios vacíos en los catalizadores sólidos. Por consiguiente, para explicar en forma cuantitativa las variaciones en la velocidad de reacción con respecto a la localización en una partícula catalítica porosa, es necesario utilizar un modelo simplificado de la estructura de los poros. El modelo debe ser tal que permita evaluar las velocidades de difusión de los reactantes a través de los espacios vacíos de la superficie interior. En el Cap. ll se discuten detalladamente estos modelos. Basta por ahora con decir que en todos los modelos comunes, los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos. Por tanto, el tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio a de un poro cilíndrico, y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. No obstante, y tal eomo lo indica el ejemplo del catalizador de plata, esto no significa que los espacios vacíos sean poros cilíndricos perfectamente definidos.

Existen dos métodos establecidos para medir la distribución del volumen de poros. El método de penetración de mercurio depende del hecho de que el mercurio tiene una tensión superficial considerable y no moja a la mayoría de las superficies catalíticas. Esto significa que la presión requerida para forzar al mercurio hacia los poros depende del radio de éstos. La presión varía inversamente con a; se requieren 100 psi (aproximadamente) para llenar poros para los cuales a = 10 000 Å, y 10 000 psi para a = 100 Å. Para evaluar una distribución del volumen de poros hasta de 100 a 200 Å, basta con usar técnicas y equipos simples, pero cuando se trata de valores inferiores a a = 100 Å, que corresponden a la mayor parte del ‘área, se requieren aparatos de alta presión de diseño especial. En el segundo método, el experimento de adsorción de nitrógeno (descrito en la Sec. 8-1 para la medición del área superficial) se continúa hasta que la presión del nitrógeno se aproxima al valor de saturación (1



(*a*)



(*b*)

Fig. **8-3** Microfotografías electrónicas de partículas **porosas** de plata (área superficial aproximada = 19.7 m^2/g); (*a*) 3000 aumentos (1 cm = 33 000 Å), (b) 10 000 aumentos (1 cm = 10 000 Å).

atm al punto de ebullición normal). A $p/p_0 \rightarrow 1.0$, donde p_0 es la presión de saturación, todo el volumen de espacios vacíos se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isoterma de desorción, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada incremento. Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, estos datos pueden graficarse como volumen desorbido en función del radio del poro. De esta forma, el procedimiento también proporciona la distribución del volumen de poros. Puesto que la presión de vapor no se afecta significativamente por radios de curvatura mayores de unos 200 Å, este método no es adecuado para poros superiores a 200 Å.

Cuando no se cuenta con un porosímetro de mercurio de alta presión, la totalidad del intervalo de radios de poros (10 a 10000 Å) que suele presentarse en un catalizador o soporte bidisperso como los gránulos de alúmina, se hace necesario usar una combinación de los dos métodos. Para una distribución de poros monodispersos, tal como la que corresponde a un gel de sílice, el método de desorción de nitrógeno es suficiente, pues existen pocos poros de radio mayor a 200 Å. En un sistema de poros bidisperso, la parte predominante de la reacción catalítica se verifica en poros menores de unos 200 Å (región microporosa), pues esto corresponde a la mayor parte de la superficie. Sin embargo, el transporte de reactantes a estos pequeños poros se realiza principalmente en poros de 200 a 10 000 Å (la región macroporosa). Por tanto, es necesario contar con la distribución completa del volumen de poros para establecer la efectividad de la superficie interior, esto es, la velocidad total de reacción. En los siguientes párrafos se discuten brevemente los procedimientos de cálculo y los resultados típicos.

Método de penetración de mercurio. Igualando la fuerza debida a la tensión superficial (que tiende a mantener al mercurio fuera de poro) a la fuerza aplicada, Ritter y Drake[9] obtuvieron la expresión

$$\pi a^2 p = -2\pi a \sigma \cos \theta$$

0

$$a = \frac{-2\sigma \cos \theta}{p} \tag{8-11}$$

donde θ es el ángulo de contacto entre el mercurio y la pared del poro (Fig. 8-4). Aunque θ probablemente varía hasta cierto punto con la naturaleza de la superficie sólida, 140° parece ser un buen valor promedio. Entonces, la ecuación base para evaluar el radio correspondiente a una determinada presión es

$$a(A) = \frac{8.75 \times 10^5}{p(\text{lb/plg}^2)} \tag{8-12}$$

[9] H. L. Ritter y L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 787 (1945).

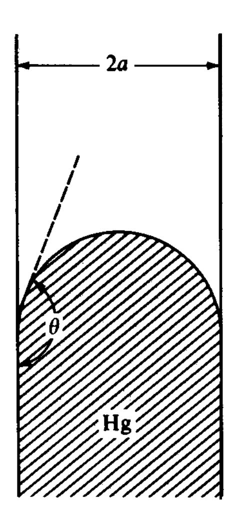


Fig. 8-4 Penetración de mercurio en un poro de radio *a.*

En el Ej. 8-6 se muestra el procedimiento de calculo de la distribución del volumen de poros con este método.

Ejemplo 8-6. Los datos de penetración de mercurio de la Tabla 8-3 se obtuvieron con una muestra de 0.624 g de un granulo de dióxido de uranio, formado por sinterización de partículas a 1000 °C durante 2 h. Puesto que las partículas no eran porosas, los espacios vacíos estaban todos situados entre las partículas (macroporos). Al principio del experimento (cuando la presión era de 1.77 psia) la cantidad de mercurio desplazado por la muestra fue de 0.190 cm^3. Calcule la porosidad y la distribución del volumen de poros del gránulo.

SOLUCIÓN: De acuerdo con la **Ec. (8-12),** ***ap*** = 1.77 **psia** solamente se llenarán de mercurio los poros mayores de unos 500 000 Å (50 micras). No es probable que existan poros mayores de este **tamaño.** Por tanto, el volumen total de la muestra es 0.190 cm^3. A la presión máxima, 3500 **psia,** solamente permanecerán llenos los poros de menos de a = 250 Å . Puesto que los poros son todos del tipo **macro,** pocos son los que puede haber de menos de 250 Å . Si se desprecian dichos poros, la porosidad puede calcularse con las mediciones del porosímetro exclusivamente. De esta forma

$$\varepsilon_p = \frac{0.125}{0.190} = 0.66$$

Este resultado puede comprobarse con los datos de un picnómetro de **aire,**[10] que dan un volumen sólido de 0.0565 cm^3. Por tanto, la porosidad total es

[10] Aparato que usa aire a dos presiones para medir el volumen de espacios vacíos en materiales porosos. Proporciona el mismo tipo de datos que la medición con helio descrita en la Sec. 8-2.

Tabla 8-3 Datos de un porosímetro de mercurio para un gránulo de dióxido de uranio (masa de la muestra, 0.624 g).

Presión, psi	Penetracibn de mercurio, cm^3	Penetración cm^3/g	
116	0.002	0.003	0.196
310	0.006	0.010	0.189
344	0.010	0.016	0.183
364	0.014	0.022	0.177
410	0.020	0.032	0.167
456	0.026	0.042	0.157
484	0.030	0.048	0.151
540	0.038	0.061	0.138
620	0.050	0.080	0.119
710	0.064	0.102	0.097
800	0.076	0.122	0.077
830	0.080	0.128	0.071
900	0.088	0.141	0.058
1,050	0.110	0.160	0.039
1,300	0.112	0.179	0.020
1,540	0.118	0.189	0.010
1,900	0.122	0.196	0.003
2,320	0.124	0.198	0.001
3,500	0.125	0.199	0

$$(\varepsilon_P)_t = \frac{0.190 - 0.0565}{0.190} = 0.70$$

La diferencia entre estos dos valores sugiere que existen pocos poros menores de 250 Å en la muestra considerada, aunque la comparación también incluye algunos errores experimentales en los dos métodos.

Para calcular la distribución del volumen de poros se procede primero a corregir los datos de penetración en base a 1 g de muestra, tal como se indica en la tercera columna de la Tabla 8-3. Si se desprecian los poros menores de 250 Å, los datos de penetración pueden invertirse, empezando con $V = 0$ a 3500 psia (250 Å). La última columna muestra estas cifras. Entonces, con la Ec. (8-12) y la presión se establece el radio que corresponde a cada penetración. Esto proporciona la curva de penetración representada por la Fig. 8-5. El volumen de penetración a cualquier radio de poro a es el volumen de los poros mayores de a. La derivada de esta curva, A $V/\Delta a$, es el volumen de poros entre a y $a + \Delta a$ dividido entre Δa; esto es, la función de distribución para el volumen de poros de acuerdo con el radio de los mismos. Se ha hecho costumbre graficar el radio de poros en una coordenada logarítmica, tal como se muestra en la figura. Por tanto, la función de distribución se toma como la derivada de la curva así graficada, esto es, $dV/d(\log a)$. En la Fig. 8-5 se muestra también la gráfica de la función de distribución con relación a a.

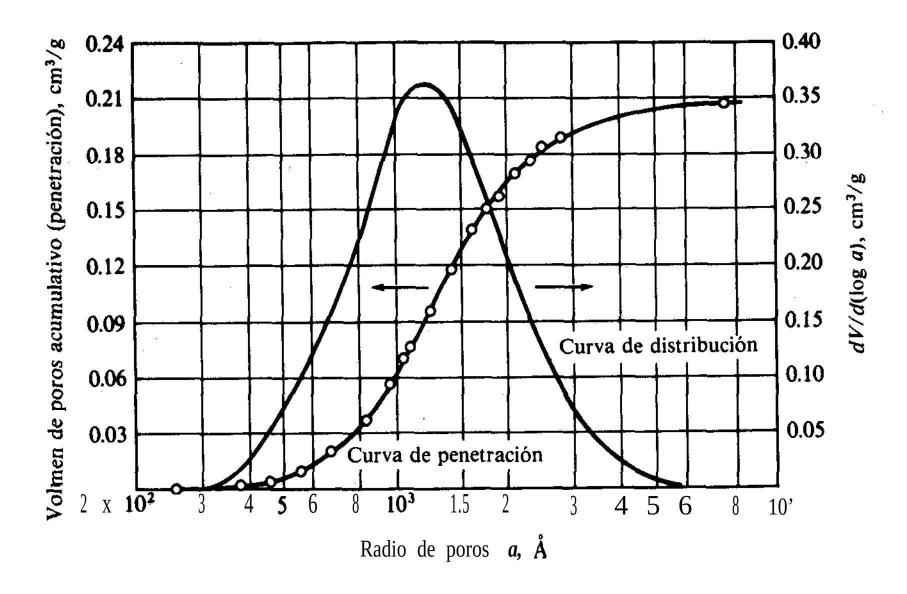


Fig. 8-5 Distribución del volumen de poros en un gránulo de UO_2.

En el caso de este gránulo, se ve que la distribución es razonablemente simétrica, y la mayoría del volumen está representado por los poros de 300 a 8000 Å , con un radio de poros probable de 1200 Å . Nótese que la curva es muy aplanada a radios de poros bajos, lo que justifica despreciar los que son menores de 250 A.

Wheeler[11] ha resumido las suposiciones y la precisión del método de penetración de mercurio. Es importante recordar que se obtienen resultados erróneos cuando la partícula porosa contiene espacios vacíos grandes que solamente estén conectados a otros espacios más pequeños. Estos poros grandes de "cuello de botella" se llenarían de mercurio a la presión alta correspondiente a los poros de interconexión pequeños. Para resultados exactos, cada región porosa debe estar conectada a cuando menos un poro de mayor tamaño.

Método de desorción de nitrógeno. A medida que se continúa el experimento de adsorción de nitrógeno (Sec. 8-1) a temperaturas bajas hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples y en última instancia, las capas adsorbidas son suficientemente gruesas para llenar completamente el poro.[12] Entonces, la subsecuente acumulación de nitrógeno resultara en una condensación capilar. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño del capilar se hace

---

[11] A. Wheeler, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. II, Pág. 123, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

[12] L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 433 (1938); A. G. Foster, *J. Phys. Colloid Chem.*, *55*, *638* (1951).

más pequeño, dicha condensación se presentará primero en los poros más pequeños. La condensación será completa, esto es, $p/p_0 \rightarrow 1$ .O, cuando la totalidad de la región de espacios vacíos esté llena de nitrógeno condensado. Ahora, si la presión se reduce en una cantidad pequeña, se evaporará un poco del nitrógeno del menisco formado en los extremos de los poros más grandes. Los poros que queden vacíos de condensado por este proceso, serán aquellos en los que la presión de vapor del nitrógeno sea mayor que la presión seleccionada. La ecuación de Kelvin proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco de líquido. Puesto que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie y, por consiguiente, no está presente como condensación capilar, la relación de Kelvin debe corregirse con respecto al espesor δ de las capas adsorbidas. Con esta corrección, el radio del poro queda expresado en función de la relación de presión de saturación (presión de vapor en el poro, p, dividida entre la presión de vapor normal, p_0) por medio de

$$a - \delta = \frac{-2\sigma V_1 \cos\theta}{R_g T \ln(p/p_0)} \tag{8-13}$$

donde V_l = volumen molar del líquido condensado
σ = tensión superficial
θ = ángulo de contacto entre la superficie y el condensado

Puesto que el nitrógeno moja completamente la superficie cubierta con la capa adsorbida, $\theta = 0°$ y $\cos\theta = 1$. El espesor δ depende de p/p_0. La relación exacta ha sido motivo de muchos estudios,[13] pero generalmente se usa la forma de Wheeler:

$$\delta(\text{Å}) = 9.52\left(\log \frac{p_0}{P}\right)^{-1/n} \tag{8-14}$$

Para nitrógeno a $-195.8\ °C$ (punto de ebullición normal), la Ec. (8-13) para $a - \delta$ en Angstroms es

$$a - \delta = 9.52\left(\log \frac{p_0}{p}\right)^{-1} \tag{8-15}$$

con el valor de δ dado por la Ec. (8-14).

Para un determinado valor de p/p_0, las Ecs. (8-15) y (8-14) dan el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Por tanto, si se mide la cantidad de desorción para varios valores de p/p_0, se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos radios. La diferenciación de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio, proporciona la distribución del volumen tal como se describió en el Ej. 8-6. Varios investigadores[14] describen el método de cálculo con este procedimiento. Al igual que

[13] A. Wheeler, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. II, Cap. 2, Reinhold Publishing Corporation New York, 1955; G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16, 931 (1948); C. G. Shull, *J. Am. Chem. Soc.*, *70*, 1405 (1948); J. 0. Mingle y J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, 16, 31 (1961).

[14] E. P. Barrett, L. G. Joyner, y P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951); C. J. Pierce, *J. Phys. Chem.*, 57, 149 (1953); R. B. Anderson, *J. Catalysis*, *3*, *50* (1964).

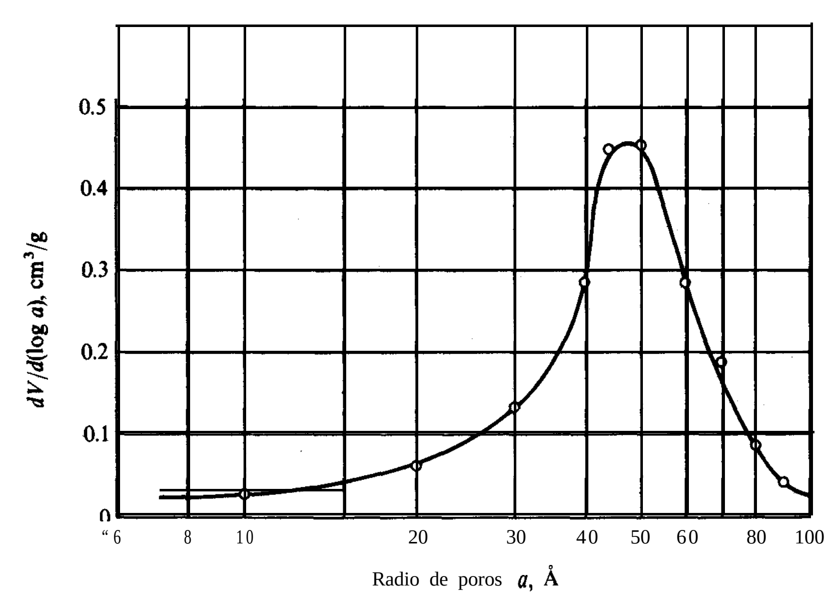


Fig. 8-6 Distribución de volumen de poros para Vycor, ρ_p = 1.46 g/cm³, V_g = 0.208 cm³/g, S_g = 90 m²/g.

en el método de penetración de mercurio, se presentarán errores a menos que cada poro esté conectado a cuando menos un poro mayor.

La Fig. 8-6 muestra el resultado de la aplicación de este método a una muestra de Vycor (vidrio poroso).[15] Este material, que solamente contenía microporos, tenía las siguientes propiedades:

$$\rho_p = 1.46 \text{ g/cm}^3$$
$$V_g = 0.208 \text{ cm}^3/\text{g}$$
$$\epsilon_p = 0.304$$
$$S_g = 90 \text{ m}^2/\text{g}$$

El área de superficie se determinó con datos de adsorción de nitrógeno en la parte baja del intervalo de p/p_0, tal como se describió en la Sec. 8-1 mientras que los resultados de distribución de la Fig. 8-6 se establecieron a partir de la curva de desorción en la región de condensación capilar (valores altos de p/p_0).

Combinando mediciones de penetración de mercurio y de desorción de nitrógeno se puede obtener información del volumen de poros en la totalidad del intervalo de radios para un catalizador granulado conteniendo microporos y macroporos. La Fig. '8-7 muestra el volumen de poros acumulativo para dos gránulos de alúmina, preparados por compactación de partículas porosas de boehmita (Al_2O_3 H_2O). En la Tabla 8-4 se muestran las propiedades[16] de los dos gránulos. La única diferencia

[15] M. R. Rao y J. M. Smith, *AIChE J.*, 10, 293 (1964).

[16] Las propiedades y la distribución del volumen de poros fueron determinados por M. F. L. Johnson, Sinclair Research Laboratories, Harvey, Ill., por medio de los métodos descritos en las Secs. 8-1 a 8-3. Fueron reportados originalmente en J. L. Robertson y J. M. Smith, *AIChE J.*, 9, 344 (1963).

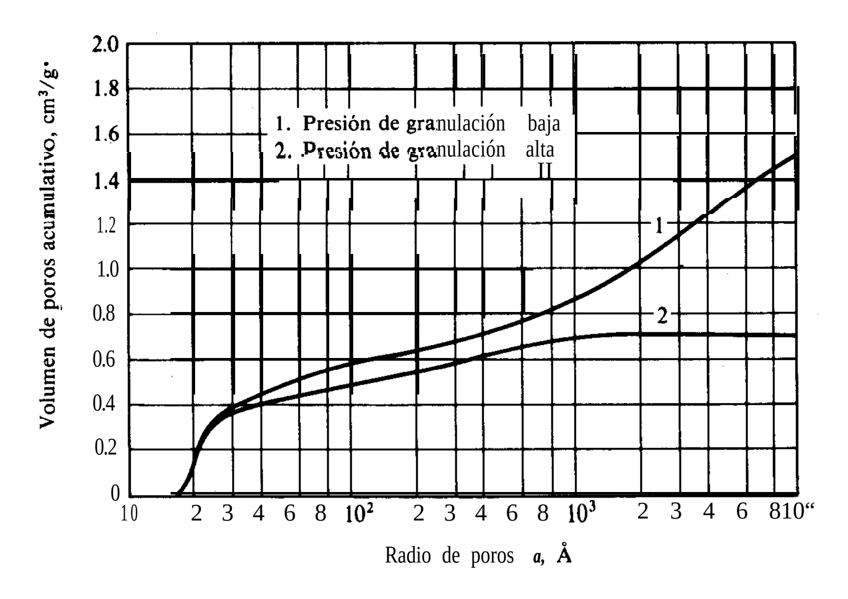


Fig. 8-7 Volumen de poros en gránulos de alúmina (boehmita).

entre los dos radica en la presión de granulación o compactación. El aumento de esta presión causa reducciones drásticas del espacio entre partículas (volumen de macroporos) pero no afecta en forma apreciable al volumen de espacios vacíos dentro de las partículas, ni al área superficial. La derivada de las curvas de volumen en la Fig. 8-7 proporciona la distribución del volumen de poros, y estos resultados se muestran en la Fig. 8-8. En esta figura se indica claramente el sistema poroso bidisperso característico de los gránulos de alúmina. El intervalo de microporos en el interior de las partículas es estrecho, con un radio mas probable de 20 Å . Los macroporos cubren un intervalo de radios mucho más amplio y muestran el efecto de la presión de granulación. En el gránulo de alta presión todo el volumen con poros mayores de 2000 Å ha desaparecido por la compresión, mientras que el radio más probable para el gránulo de baja presión es 8000 Å . Parece ser que la presión de granulación tiene poco efecto sobre los microporos, lo que sugiere que las propias partículas no se deforman durante el proceso.

Tabla 8-4 Propiedades de los gránulos de boebmita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$).

Presión de granulación	Volumen de macroporos, cm^3/g	Volumen de microporos, cm^3/g	Area de superficie, m^2/g
Baja	1.08	0.56	389
Alta	0.265	0.49	381

NOTA: El volumen y el área de superficie se refieren ala masa de Al_2O_3 obtenida por calcinación de la boehmita. La distribución del volumen de poros se da en la Fig. 8-8. El tamaño promedio de las partículas de las cuales se hicieron los gránulos era de 85 micras.

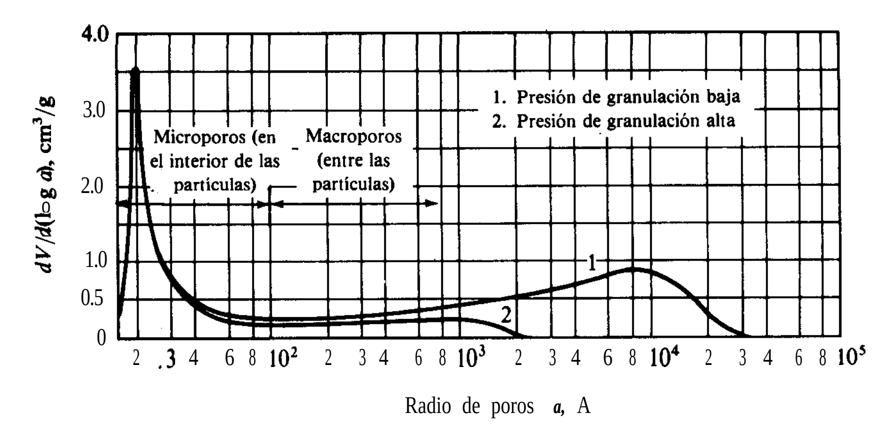


Fig. 8-8 Distribución del volumen de poros en gránulos de alúmina.

Algunos modelos (Cap. 11) para el tratamiento cuantitativo de la efectividad de la superficie catalítica interna sólo requieren el radio de poros promedio, $\bar{a}$, en lugar de la distribución del volumen de poros. Wheeler[17] ha desarrollado una ecuación simple para $\bar{a}$ que solamente utiliza mediciones de área de superficie y de volumen de poros. Supóngase que todos los poros de una partícula hipotética son rectos, cilíndricos, no interconectados y que tienen el mismo radio $\bar{a}$ y la misma longitud $\bar{L}$. El radio promedio de los poros puede determinarse escribiendo ecuaciones para la superficie total y el volumen de la partícula hipotética, y haciendo que estas cantidades sean iguales a la superficie $m_p S_g$ y al volumen $m_p V_g$ de la partícula real; es decir,

$$m_p S_g = (2\pi \bar{a} \bar{L}) n \qquad (8\text{-}16)$$

$$m_p V_g = (\pi \bar{a}^2 \bar{L}) n \qquad (8\text{-}17)$$

donde m_p y n son la masa y el número de poros por partícula. Dividiendo las dos ecuaciones se obtiene el radio promedio de poros

$$\bar{a} = \frac{2V_g}{S_g} \qquad (8\text{-}18)$$

Esta expresión concuerda bien con los volúmenes promedio obtenidos a partir de la curva de distribución para sistemas de poros monodispersos. Por ejemplo, en base a los datos de la muestra de Vycor (Fig. 8-6) la Ec. (8-18) da

$$\bar{a} = \frac{2(0.208)}{90 \times 10^4} = 46 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{o} \quad 46 \text{ Å}$$

[17] A. Wheeler, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. II, Cap. 2, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

El valor del volumen promedio se calcula con los datos de volumen de poros usados para obtener la curva de distribución (Fig. 8-6) y la expresión

$$\bar{a} = \frac{\int_0^{V_g} a\, dV}{V_g}$$

Con este método, $a = 45$ Å.

La exactitud de los valores de las pequeñas áreas que existen en los sistemas macroporosos hace difícil usar la Ec. (8-18) para calcular $\bar{a}$ para poros entre partículas. Por tanto, debe obtenerse el radio promedio para sistemas como el de gránulos de UO_2 que se discutió en el Ej. 8-6, integrando el área de la curva de volumen acumulativo en función de $\bar{a}$, que se muestra en la Fig. 8-5. Además, un solo valor de $\bar{a}$ no tiene significado alguno para un sistema de poros bidispersos como el de los gránulos de alúmina. De esta forma, al usar el volumen total de poros de la Tabla 8-4 para el gránulo de baja presión se obtiene,

$$a = \frac{2(1.64)}{389 \times 10^4} = 84 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{u} \quad 84 \text{ Å}$$

Tal como lo muestra la Fig. 8-8, hay un volumen de poros muy bajo (muy pocos poros) en esta región de valores de radio. Si se aplica la Ec. (8-18) a la región microporosa, considerada arbitrariamente como constituida por poros inferiores a $a = 100$ Å,

$$\bar{a}_\mu = \frac{2(0.56)}{389 \times 10^4} = 29 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad o \quad 29 \text{ Å}$$

La curva en la Fig. 8-8 muestra que éste es un valor aproximado para el radio *promedio* de poros en la región microporosa. Nótese que la distribución de microporos es asimétrica en forma tal, que el radio promedio es superior al valor mas probable (20 Å).

Resumen. Para finalizar el estudio de las propiedades físicas de los catalizadores, conviene recordar los objetivos del análisis de las propiedades y la estructura de los sólidos porosos. Las reacciones heterogéneas con catalizadores sólidos se verifican en zonas superficiales activas para la quimisorción. El número de estos centros activos y la velocidad de reacción son, en general, proporcionales a la extensión de la superficie. Esto hace necesario conocer el área superficial, la cual se determina por medio de experimentos de adsorción a baja temperatura, en el intervalo de presión para el cual se adsorbe físicamente una capa monomolecular de un gas (generalmente nitrógeno) en la superficie del catalizador. La efectividad de la superficie interior de una partícula (y prácticamente toda la superficie está en el interior) depende del volumen y del tamaño de los espacios vacíos. El volumen de poros (y la porosidad) puede obtenerse con simples mediciones de tipo picnómetro (véanse los Ejs. 8-4 y 8-5). El tamaño promedio (radio de poros) puede estimarse por medio de la Ec. (8-18), a partir del área superficial y del volumen de poros en sistemas *monodispersos*. La determinación de la distribución completa del volumen de poros en base a los radios, requiere del uso de mediciones de penetración de mercurio o de datos de

adsorción de nitrógeno, a presiones en las cuales se presente condensación capilar, y a veces es necesario emplear métodos. Es posible obtener valores bastante exactos del radio medio de poros en base a estos datos de volumen de poros y radios. Nótese también que es suficiente una medición de la isoterma completa de adsorción y desorción con nitrógeno para calcular el área de superficie y el volumen de poros, así como la distribución de tamaños de poros, en el intervalo 10 Å $< a <$ 200 Å.

8-4 Teorías de la catálisis heterogénea

La comprensión del mecanismo de funcionamiento de los catalizadores ha sido un problema muy desafiante y elusivo. La aceptación que han llegado a tener varias teorías desaparece como explicación general de la actividad catalítica a medida que se van obteniendo nuevas evidencias experimentales. En orden cronológico, Sebatier[18] sugirió que el mecanismo de la actividad del níquel como catalizador de hidrogenación, puede involucrar la formación de un compuesto químico; el hidruro de níquel. Desde entonces se le ha seguido dando importancia al ***factor químico.*** Posteriormente; Taylor,[19] Balandin[20] y Beeck[21] comprobaron la importancia de las ***propiedades geométricas.*** De acuerdo con este concepto, la actividad catalítica de una superficie sólida depende de la separación entre los átomos, lo que facilita la adsorción de las moléculas reactantes. Con el paso del tiempo, han surgido muchas dudas sobre la teoría geométrica, excepto en lo que se refiere a las películas metálicas. Las investigaciones de Boudart[22] y Beeck debilitaron los conceptos de las consideraciones geométricas, acentuando la importancia de las ***propiedades electrónicas.*** En 1948, Dowden y cols.[23] propusieron que los catalizadores se clasificaran, en base a su movilidãd de electrones, como conductores, semiconductores y aislantes.

Los catalizadores conductores son los metales (plata, platino, vanadio, hierro, etc.) y exhiben la propiedad de quimisorción por transferencia de electrones. Los catalizadores semiconductores son los óxidos, tales como NiO, Cu_2O y ZnO. Estos materiales pueden intercambiar electrones de las bandas de valencia completas de un compuesto, cuando se les suministra suficiente energía, por ejemplo, mediante un calentamiento. Como consecuencia de esta transferencia electrónica, el semiconductor se transforma en un conductor.[24] Los catalizadores aislantes incluyen algunas

---

18 P. Sabatier, "Catalysis in Organic Chemistry", traducido por E. E. Reid, en "Catalysis, Then and Now", Franklin Publishing Company, Englewood, N. J., 1965.

19 H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London),* **A108,** 105 (1925).

20 A. A. Balandin, "Advances in Catalysis". Vol. X, Pág. 96, Academic Press, Inc., New York, 1958.

21 O. Beeck, *Disc. Faraday Soc.*, *8,* 118 (1950).

22 M. Boudart, *J. Am. Chem. Soc.*, *72,* 1040 (1950).

23 D. A. Dowden, *Research,* 1, 239 (1948); D. A. Dowden y P. W. Reynolds, *Disc. Faraday Soc.*, *8,* 187 (1950).

24 Los semiconductores se clasifican como tipo *p* si tienden a atraer electrones de la especie quimisorbida. o de tipo *n* si los ceden a dicha especie. Los de tipo *p* suelen ser compuestos, tal como el NiO. Los de tipo *n* son sustancias que contienen pequeñas cantidades de impurezas, o bien en las que el óxido está presente en cantidades no estequiométricas (tal como sería el caso, por ejemplo, de una reducción de parte del zinc del ZnO). Para mayores detalles sobre catalizadores semiconductores véase P. H. Emmett ("New Approaches to the Study of Catalysis", 36th Annual Priestly Lectures, Pennsylvania State University, Abril 9-13, 1962) y por P. G. Ashmore ("Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions", Butterworth & Co. (Publishers), London, 1963.

sustancias de uso muy común como gel de sílice, alúmina y sus combinaciones. Aun a temperaturas elevadas, se supone que los electrones no pueden moverse a través de estos sólidos con la suficiente libertad como para que puedan actuar como conductores. Estas sustancias son también ácidos fuertes. Su actividad en las muchas reacciones de hidrocarburos que catalizan, se debe probablemente a la formación de iones carbonio en los centros ácidos de la superficie. Aunque se han publicado muchos artículos sobre los mecanismos de los iones carbonio, el trabajo original de Whitmore[25] y la posterior investigación de Greensfelder,[26] describen perfectamente los conceptos básicos. Conviene hacer notar que la teoría electrónica también tiene incertidumbres, y que en la actualidad debe considerarse como un concepto transitorio.*' No obstante, proporciona un método conveniente, y probablemente útil, para clasificar los catalizadores sólidos.

Para comprender cabalmente el comportamiento de los catalizadores sólidos es necesario conocer la estructura química de la especie adsorbida. Hasta ahora, esto constituye un problema sin solución, excepto en unos cuantos casos. Sin embargo, algunos adelantos recientes en el desarrollo y mejora de diversas técnicas espectroscópicas para el análisis de las propiedades superficiales y globales de los sólidos, han hecho concebir grandes esperanzas. Estas técnicas incluyen dispersión de rayos X, resonancia magnética nuclear, espectroscopia de Raman, microscopía electrónica de alta resolución, absorción de rayos X ampliada, espectroscopía estructural fina y espectroscopia fotoacústica. Es muy poco probable que surja una teoría general de la catálisis que sea aplicable a una gran variedad de reacciones. Sin embargo, estos nuevos métodos instrumentales pueden proporcionar las explicaciones del comportamiento de muchos procesos catalíticos importantes.

8-5 Clasificación de los catalizadores

La acumulación de experiencia práctica hace posible limitar el número de sólidos que pueden catalizar un cierto tipo de reaccion química. En esta sección se discuten algunos casos y en la Tabla 8-5 se proporciona información de un mayor número de reacciones.

Los metales quimisorben oxígeno e hidrógeno, por lo que suelen ser catalizadores efectivos para las reacciones de oxidación-reducción y de hidrogenación-deshidrogenación. De esta forma, el platino es un buen catalizador para la oxidación del SO_2 , y el Ni se emplea con éxito en la hidrogenación de hidrocarburos. Los óxidos metálicos, como semiconductores, catalizan los mismos tipos de reacciones, pero generalmente se requieren temperaturas más elevadas. Debido a la fuerza relativa del enlace de quimisorción entre algunos gases como el O_2 y el CO y los metales, estos gases son veneno cuando se usan metales como catalizadores de hidrogenación. Los óxidos semiconductores son menos susceptibles a este tipo de envenenamiento. Los óxidos de los metales de transición, tales como MoO_3 y Cr_2O_3, son buenos cata-

---

[25] F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3274 (1932).

[26] B. S. Greensfelder, "Chemistry of Petroleum Hidrocarbons", Vol. II, Cap. 27, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

[27] Para un análisis de la teoría electrónica véase Th. Volkenstein en "Advances in Catalysis", Vol. XII, Pág. 189, Academic Press Inc., New York, 1960.

Tabla 8-5 Catalizadores para procesos comerciales*

Proceso	Catalizadores típicos	Venenos
Alcohilación de hidrocarburos	$H_2SO_4(l)$, $HF(l)$, $AlCl_3$ + HCl, H_3PO_4/kieselguhr	Sustancias que reduzcan la acidez
Cracking de hidrocarburos	SiO_2-Al_2O_3 con estructura cristalina sintética (zeolitas)	Compuestos de nitrógeno, metales (Ni, V, Cu), deposición de coque
Cloración de hidrocarburos	$CuCl_2/Al_2O_3$	
Deshidratación	γ-Al_2O_3, SiO_2-Al_2O_3, WO_3	Deposición de coque
Deshidrogenación	Cr_2O_3/Al_2O_3, Fe, Ni, Co, ZnO, Fe_2O_3	H_2O
Desulfurización de fracciones de petróleo	Co-Mo/Al_2O_3 sulfurado	
Procesos Fischer-Tropsch	Ni/kieselguhr, Fe + Fe_2C + Fe_3O_4	
Hidrógeno a partir de nafta, hulla	Ni/refractario	Azufre, arsénico, deposición de coque
Hidrogenación	Ni/kieselguhr, NiO, Ni-Al (níquel Raney), Pt/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Ru/Al_2O_3	Azufre, compuestos de cloro
Hidrocracking de hulla, petróleo pesado	NiS, Co_2O_3-MoO_3/Al_2O_3 W_2O_3, $ZnCl_2$	
Izomerización	$AlCl_3$ + HCl, Pt/Al_2O_3	
Oxidación inorgánica	Pt, V_2O_5, Rh, $CuCl_2$(HCl o Cl_2)	Arsénico, compuestos de cloro
Oxidación orgánica (fase liquida)	$CuCl_2$(*ac*) + $PdCl_2$, Pd/Al_2O_3 acetatos de Co + Cu	
Oxidación orgánica (fase gaseosa)	V_2O_5/Al_2O_3, Ag-AgO CuO molibdato de bismuto	
Polimerización	$Al(C_2H_5)_3$, P_2O_5/kieselguhr, MoO_3 -CoO/Al_2O_3, $CrO_3/(SiO_2$-$Al_2O_3)$, $TiCl_3$-$Al(C_2H_5)_3$	H_2O, Os, compuestos de azufre, Co, CO,

* Condensado de "Catalytic Processes and Proven Catalysts", por Charles L. Thomas, Academic Press, New York, 1970.

lizadores para la polimerización de olefinas. Ademas, el cloruro de alcohil-aluminio y titanio [por ejemplo, $Al(C_2H_5)_3$ + $TiCl_4$] constituye un excelente catalizador para producir polímeros olefínicos isotacticos.[28] Los catalizadores de sílice y alúmina son muy usados para alcohilaciones, isomerizaciones, polimerizaciones y, especialmente, cracking de hidrocarburos. En estos casos, se cree que el mecanismo se basa en

[28] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 64, 323 (1952); G. Natta e I. Pasquon, en "Advances in Catalysis", Vol. XI, Pág. 1, Academic Press Inc., New York, 1959.

iones carbonio formados en los centros ácidos del catalizador. Aunque los catalizadores sólidos han sido objeto de más estudios, Existen ácidos gaseosos y líquidos, especialmente H_2SO_4 y HF, muy conocidos como catalizadores de alcohilación e isomerización.

Los catalizadores suelen ser de acción específica. Un ejemplo importante es la efectividad del hierro para producir hidrocarburos a partir de hidrógeno y monóxido de carbono (síntesis de Fischer-Tropsch). Los catalizadores de función doble para reacciones de isomerización y de cambios de estructura, consisten de dos sustancias activas muy próximas entre sí. Por ejemplo, Ciapetta y Hunter[29] encontraron que un catalizador de sílice-alúmina sobre el cual se dispersara níquel, resultaba mucho más efectivo para la isomerización del n-hexano que la sílice-alúmina sola. La razón se basa en el hecho de que las olefinas se isomerizan más fácilmente que los hidrocarburos parafínicos. El níquel probablemente actúa como agente de hidrogenación, produciendo hexeno, después de lo cual la sílice-alúmina isomeriza el hexeno a isohexeno. Finalmente, el níquel es efectivo en la hidrogenación del hexeno para formar hexanos.

Se han escrito muchos artículos sobre los catalizadores sólidos y existen referencias con resúmenes muy útiles.[30, 31]

8-6 Preparación de catalizadores

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas, tales como área de superficie, tamaño de poros, tamaño de partícula y estructura de la misma, también tienen influencia sobre la actividad. Estas propiedades quedan determinadas en buena parte por los procedimientos de preparación. Para empezar, se hará una distinción entre las preparaciones en las cuates todo el material constituye el catalizador, y aquellas en las que el ingrediente activo está dispersado en un material de ***soporte o portador*** que tiene una gran área superficial. El primer tipo de catalizador se prepara por lo general por precipitación, formación de un gel o una mezcla simple de los componentes.

Uno de los métodos para obtener un material sólido en forma porosa es la precipitación. En general, consiste en adicionar un agente precipitante a soluciones acuosas de los componentes deseados. Con frecuencia, los pasos subsecuentes en el proceso son: lavado, secado y, algunas veces, calcinación y activación. Por ejemplo, un catalizador de óxido de magnesio puede prepararse mediante la precipitación del magnesio de soluciones de nitrato, añadiendo carbonato de sodio. El precipitado de $MgCO_3$ se lava, se seca y calcina, para obtener el óxido. Algunas variables tales como concentración de las soluciones, temperatura, tiempo de secado y calcinación,

[29] F. G. Ciapetta y J. B. Hunter, *Ind. Eng. Chem.*, *45*, 155 *(1953).*

[30] P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954—; "Advances in Catalysis", Academic Press Inc., New York, 1949—; *J. Catalysis*, 1, 1962—; A. A. Balandin, "Scientific Selection of Catalysis", traducido por A. Aledjem, Davey Publishing Company. Hartford, Conn., 1968.

[31] J. H. Sinfelt, *AIChE J.*, **19**, *673 (1973).*

pueden tener influencia en el área de superficie y en la estructura de los poros del producto final. Esto explica la dificultad para reproducir catalizadores e indica la necesidad de seguir cuidadosamente las recetas que ya hayan sido probadas. De particular importancia es el paso del lavado que elimina todas las trazas de impurezas que pueden actuar como venenos.

Un caso especial de los métodos de precipitación es la formación de un precipitado coloidal que se gelifique. Los pasos en el procedimiento son esencialmente los mismos que aquellos utilizados en el procedimiento de precipitación. Los catalizadores que contienen sílice y alúmina son especialmente apropiados para la preparación de geles, ya que sus precipitados tienen naturaleza coloidal. Las técnicas detalladas para producir catalizadores con formación de geles o por precipitación ordinaria, han sido reportadas por Ciapetta y Plank.[32, 33]

Algunas veces se puede obtener un material poroso mezclando los componentes con agua, moliéndolos al tamaño deseado del grano y luego secándolos y calcinándolos. Finalmente, los materiales así obtenidos deberán molerse y cribarse para obtener el tamaño apropiado de la partícula. Un catalizador mixto de óxido de magnesio y de calcio puede prepararse en la forma descrita. Los carbonatos se muelen en húmedo en un molino de bolas, se extruyen, secan y calcinan en un homo para reducir los carbonatos.

Los ***portadores*** catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo. Esto reviste importancia cuando se trata de sustancias costosas como platino, níquel y plata.” Berkman y cols.[35] han tratado el tema de los portadores con bastante detalle.

Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador pueden incluir lo siguiente: 1) eliminar el aire del portador por medio de vacío; 2) poner en contacto el portador con la solución impregnante; 3) eliminar el exceso de solución; 4) secado; 5) calcinación y activación. Por ejemplo, un catalizador de níquel para hidrogenación puede prepararse en alúmina, empapando las partículas de alúmina sometidas al vacío con una solución de nitrato de níquel, drenando para eliminar el exceso de solución y calentando en un homo para descomponer el nitrato en óxido de níquel. El paso final, o sea la reducción del óxido a níquel metálico, se efectúa mejor con las partículas colocadas en un reactor y pasando hidrógeno a través del equipo. La activación *in situ* es necesaria para prevenir la contaminación con aire y otros gases que pueden reaccionar con el níquel reactivo envenenándolo. En este caso no se requirió la precipitación. Este es un método adecuado de preparación, puesto que la impregnación de toda la superficie interior del portador se efectúa de una manera relativamente sencilla. Por otra parte, si la solución empleada para empapar al portador contiene venenos potenciales, tales como cloruros o sulfatos, podría ser necesario precipitar el constituyente requerido y lavarlo para eliminar los posibles venenos.

---

[32] F. G. Ciapetta y C. J. Plank, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. I, Cap. 7, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.

[33] J. R. Anderson "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, New York, 1975.

[34] Por lo general, estos metales sólo se depositan en la superficie externa de la partícula.

[35] S. Berkman, J. C. Morrell, y G. Egloff, "Catalysis", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1940.

La naturaleza del portador puede afectar a la actividad y a la selectividad del catalizador. Este efecto probablemente se debe a que el portador puede tener influencia sobre la estructura de los átomos del agente catalítico dispersado. Por ejemplo, un cambio de sílice a alúmina como portador, puede hacer variar la estructura electrónica de los átomos de platino depositados. Este problema está relacionado con la cantidad óptima de catalizador que debe depositarse en un portador. Cuando sólo se añade una pequeña fracción de una capa monomolecular, cualquier incremento en la cantidad de catalizador debe aumentar la velocidad. Sin embargo, puede no ser útil agregar cantidades considerables al portador. Por ejemplo, la velocidad de conversión del hidrógeno orto al para, con un catalizador de Ni0 depositado en alúmina, resultó inferior para 5.0% de Ni0 en peso que para 0.5% en peso del mismo óxido.[36] En estos casos, la dispersión del catalizador en el portador también puede ser un factor importante. Las partículas de níquel se depositaron de una solución de $NiNO_3$ mucho más concentrada para lograr un 5.0% de Ni0 en peso. Esto pudo haber conducido a partículas de níquel mucho mayores. Es decir, se depositaron muchos más átomos de níquel unos encima de otros, por lo que la dispersión del catalizador sobre la superficie era menos uniforme que con el 0.5% en peso. Es interesante hacer notar que un catalizador de 5.0% de Ni0 en peso, preparado por medio de 10 deposiciones consecutivas sobre la superficie, de 0.5% cada una, resultaba mucho más activo (por un factor de ll) que el 5.0% en peso añadido en un solo tratamiento. Este método proporcionaba una superficie activa de níquel mucho más considerable, probablemente a causa de una mejor dispersión de los átomos de níquel sobre la superficie de Al_2O_3. Puesto que la cantidad total de níquel era la misma para los dos procedimientos, se puede decir que las partículas individuales eran más pequeñas en el catalizador de 10 aplicaciones consecutivas. Este tipo de datos indica la importancia de la medición de las áreas de superficie de quimisorción para los reactantes involucrados. Se ha desarrollado[37] una técnica basada en la quimisorción de H_2 y CO para estudiar el efecto de la dispersión de un catalizador sobre su actividad, y el efecto de la interacción entre el catalizador y el portador en la actividad.

8-7 Promotores e inhibidores

Tal como se usa normalmente, el término "catalizador" se refiere a un producto compuesto empleado en el reactor. Los componentes del catalizador deben incluir la propia sustancia catalíticamente activa y en algunos casos un portador, promotores e inhibidores.

Innes[38] ha definido a un ***promotor*** como una sustancia que se añade durante la preparación de un catalizador, con el objeto de mejorar la actividad o selectividad o estabilizar al agente catalítico para prolongar su vida. El promotor está presente en

---

[36] N. Wakao, J. M. Smith y P. W. Selwood, *J. Cataiysis*, 1, 62 (1962).

[37] G. K. Boreskov y A. P. Karnaukov, *Zh. Fiz. Khim.*, **26, 1814** (1952); L. Spenadel y M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, *64, 204* (1960).

[38] W. B. Innes, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. 1, Cap. 7, Reinhold Publishing Corpora-

cantidades muy pequeñas y tiene por sí mismo muy poca actividad. Existen varios tipos, dependiendo de la forma en que actúan para mejorar el catalizador. Los estudios de promotores más detallados han sido posiblemente los que se refieren a los catalizadores de hierro para la reacción de síntesis del amoníaco.[39] Se ha encontrado que la adición de Al_2O_3 (el Ca0 y el K_2O también actúan como promotores) evita la reducción (por sinterización) en el área superficial durante el uso del catalizador, y proporciona una mayor actividad durante un tiempo más prolongado. En algunas reacciones de hidrogenación e isomerización se añaden cloruros como promotores, y la sulfuración mejora las catalizaciones de hidrosulfuración (Co-Mo). Se cree además que algunos promotores también aumentan el número de centros activos, haciendo que la superficie catalítica sea más activa. La información publicada sobre promotores se encuentra en su mayor parte en la bibliografía de patentes.

Un ***inhibidor*** es lo opuesto de un promotor. Cuando se añade en pequeñas cantidades durante la preparación del catalizador, produce una disminución de la actividad, la estabilidad o la selectividad. Los inhibidores son útiles para reducir la actividad de un catalizador con respecto a reacciones secundarias indeseables. Por ejemplo, la plata sobre alúmina es un excelente catalizador de oxidación, que se usa con mucha frecuencia en la producción de óxido de etileno a partir del etileno. Sin embargo, las condiciones de la reacción también causan la oxidación completa a dióxido de carbono y agua, por lo que la selectividad para el C_2H_4O es bastante baja. Se ha determinado que la adición de compuestos halogenados al catalizador inhibe la oxidación completa y resulta en una selectividad satisfactoria.

8-8 Desactivación de los catalizadores (envenenamiento)

Por lo general, la actividad de un catalizador disminuye con el tiempo. En el desarrollo de un nuevo proceso catalítico, la vida del catalizador suele ser una consideración económica muy importante. La suspensión de un proceso y de las unidades auxiliares de separación y preparación para regenerar o reemplazar un catalizador resulta prohibitiva excepto a intervalos muy infrecuentes. En muchos casos se han descubierto sustancias muy catalíticas que han tenido que descartarse debido a que resultaba imposible mantener su actividad y la regeneración no era práctica. Por tanto, es importante comprender cómo pierden su actividad los catalizadores. En algunos sistemas, la actividad catalítica disminuye tan lentamente, que sólo se requiere regenerar o sustituir el catalizador después de un periodo de meses o años. Ejemplos de esto son los catalizadores con promotores para el amoníaco sintético y los catalizadores que contienen metales como platino y plata. Por otra parte, los catalizadores para el cracking y otras reacciones de los hidrocarburos pueden perder gran parte de su actividad en cuestión de segundos. La disminución de la actividad se debe a los venenos, que definiremos como sustancias que disminuyen la actividad del catalizador y que se encuentran en los reactantes o se producen en la reacción. La regeneración frecuente de los catalizadores para el cracking es necesaria debido a la acumulación de uno de los productos, carbón, en la superficie.

---

[39] P. H. Emmett y S. Brunauer, *J. Am. Chem. Sm., 62,* 1732 (1940).

La disminución lenta de la actividad casi siempre se debe a la quimisorción de reactantes, productos o impurezas de la corriente líquida. La desactivación rápida es causada por la deposición física de una sustancia que bloquea los centros activos del catalizador. Usaremos el término ***envenenamiento*** para describir ambos procesos, aunque a la desactivación rápida también se le llama impurificación. La desactivación también puede originarse en una prolongada exposición a temperaturas elevadas en la atmósfera reaccionante. En esta sección presentamos una breve lista descriptiva de los venenos. En la Sec. 9-6 se considera el aspecto cuantitativo del efecto de la desactivación sobre las velocidades intrínsecas de las reacciones catalíticas, El efecto sobre la velocidad total, que incluye la influencia de la difusión intragranular, se considera en la Sec. 11-14.

Los venenos pueden diferenciarse en términos de la forma en que operan. Se dispone de muchos resúmenes que incluyen diversos venenos clasificados en grupos.[40] La siguiente clasificación se tomó en parte del trabajo de Innes.

Venenos ***depositados.*** Bajo esta categoría se clasifica al carbón depositado en los catalizadores empleados en la industria petrolera. El carbón cubre los sitios activos del catalizador y puede tapar parcialmente las entradas de los poros. Este tipo de envenenamiento es, en parte, reversible, y la regeneración puede efectuarse quemando el carbón a CO y CO_2 con aire y/o vapor. El proceso de regeneración es una reacción heterogénea gas-sólido de tipo no catalítico. En el diseño del reactor, se debe prestar atención a la regeneración además de las etapas reaccionantes del ciclo.”

Venenos quimisorbidos. Los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino. La declinación en la actividad de este tipo de venenos se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre el veneno en los reactantes y el presente en la superficie del catalizador. Si la fuerza de adsorción del compuesto es baja, la actividad se restaurará cuando el veneno se elimine de los reactantes. Si el material adsorbido está adherido firmemente, el envenenamiento es más permanente. El mecanismo parece consistir en un recubrimiento de los centros activos, que de otra manera podrían adsorber moléculas reaccionantes.

Venenos de selectividad. Todavía no se comprende con claridad el mecanismo de selectividad de una superficie sólida para catalizar una reacción con respecto a otra. Sin embargo, se sabe que algunos materiales presentes en las corrientes de reactantes se adsorberán en la superficie, catalizando después otras reacciones no deseables, con lo cual se disminuye la selectividad. Las pequeñas cantidades de níquel, vanadio, hierro, etc., presentes en el petróleo, pueden actuar como venenos por medio de este mecanismo. Cuando estas fracciones de petróleo se someten a un cracking, los metales se depositan en el catalizador actuando como catalizadores de deshidrogenación.

---

[40] R. H. Griffith, “The Mechanism of Contact Catalysis”, Pág. 93, Oxford University Press, New York, 1936; E. B. Maxted, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), 67, 93 (1948); P. H. Emmett (Ed.), “Catalysis”, Vol. I, Cap. 6, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954. Otras referencias importantes son J. B. Butt, Chemical Reaction Engineering, Adv. Chemistry Series, 109,259 (1972); B. W. Wojciechowski, *Catal.* Rev., 9, 79 (1974).

“Algunas referencias típicas son M. Sagara, S. Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, 13, 1226 (1967); G. F. Froment y K. B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.*, 16, 189 (1961); P. B. Weisz y R. D. Goodwin, *J. Catalysis*, 2, 397 (1963).

Esto resulta en un aumento de los rendimientos de hidrógeno y coque y en una disminución de los de gasolina.

Venenos de estabilidad. Cuando la mezcla de dióxido de azufre y aire que se suministra a un catalizador de platino-alúmina, contiene vapor de agua, se presenta una disminución de la actividad de oxidación. Este tipo de envenenamiento se debe al efecto del agua sobre la estructura del portador de alúmina. La temperatura tiene un efecto pronunciado sobre el envenenamiento de estabilidad. A medida que aumenta la temperatura, se pueden presentar sinterizaciones y fusiones localizadas, y esto, por supuesto, cambia la estructura del catalizador.

Venenos de difusión. Este tipo de envenenamiento se mencionó ya con relación a la deposición de carbón en los catalizadores de cracking. El bloqueo de las entradas de los poros impide que los reactantes se difundan a la superficie interna. Los sólidos arrastrados por los reactantes o los fluidos que puedan reaccionar con el catalizador formando un sólido, son la causa más común de este tipo de envenenamiento.

Las Tablas 8-5 y 8-6 incluyen listas de venenos para diversos catalizadores y reacciones. A los materiales que se añaden a los reactantes para mejorar el desempeño de un catalizador se les llama ***aceleradores.*** Estos compuestos son lo opuesto a los venenos. Por ejemplo, cuando se añade vapor de agua al butano alimentado a un reactor de deshidrogenación, se reduce la cantidad de coque formado y se aumenta el rendimiento de butadieno. El catalizador que se usa en este caso es hierro.[42]

Tabla 8-6 Venenos para diversos catalizadores.

Catalizador	Reacción	Tipo de envenenamiento	Venenos
Sílice-alúmina	Cracking	Quimisorción	Bases orgánicas
		Deposición	Carbón, hidrocarburos
		Estabilidad	Agua
		Selectividad	Metales pesados
Níquel, platino, cobre	Hidrogenación Deshidrogenación	Quimisorción	Compuestos de S, Se, Te, P, As, Zn, haluros, Hg, Pb, NH_3, C_2H_2, H_2S, Fe_2O_3, etc.
Cobalto	Hidrocracking	Quimisorción	NH,, S, Se, Te, P
Plata	$C_2H_4 + O \rightarrow C_2H_4O$	Selectividad	CH_4, C_2H_6
Oxido de vanadio	Oxidación	Quimisorción	As
Hierro	Síntesis del amoníaco	Quimisorción	O_2, H_2O, CO, S, C_2H_2
	Hidrogenación	Quimisorción	Bi, Se, Te, P, H_2O
	Oxidación	Quimisorción	VSO,, Bi

REFERENCIA: Tomado, en parte, de W. B. Innes en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. I, Cap. 7, Pág. 306, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.

[42] K. K. Kearly, *Ind. Eng. Chem.*, *42, 295 (1950).*

PROBLEMAS

8-1. El gel de sílice para la adsorción de n-exano que se menciona en el Prob. 7-6 tiene las siguientes propiedades: S_g = 832 m^2/g, ϵ_p = 0.486, ρ_p = 1.13 g/cm^3, V_g = 0.43 cm^3/g. Usando los datos de adsorción del Prob. 7-6, (a) estime la fracción de la superficie que queda cubierta con una capa monomolecular adsorbida para cada presión parcial de n-exano. Ea superficie ocupada por una molécula de hexano a 70 °C es del orden de 58.5 x 10^{-16} cm^2, (b) calcule el valor de C_m desde la superficie total del área y el área ocupada por una molécula de hexano. ¿Qué conclusiones pueden deducirse al comparar este valor con el de C_m obtenido en el Prob. 7-6?

8-2. Repita el Prob. 8-1 para adsorción de benceno en el mismo gel de sílice pero a 110 °C. La superficie ocupada por una molécula de benceno es 34.8 x 10^{-16} cm^2. Use los datos de adsorción de benceno del Prob. 7-7.

8-3. Véase el Prob. 7-12. Usando un valor constante de 34.8 x 10^{-16} cm^2 para el área superficial ocupada por una molécula de benceno, determine el área fraccionaria cubierta a cada presión parcial de benceno del Prob. 7-12.

8-4. La Fig. 8-2 curva 3, es una gráfica de Brunauer-Emmett-Teller para la adsorción de N_2 a -183 °C en una muestra de gel de sílice. La densidad del N_2 líquido, a esta temperatura, es de 0.751 g/cm^3. Estime el área de gel de sílice en metros cuadrados por gramo, empleando estos datos, y compare con los resultados del Ej. 8-2.

8-5. El método del "punto B" para estimar el área de superficie se usó frecuentemente con anterioridad al desarrollo del método Brunauer-Emmett-Teller. Consistía en tomar de un diagrama de adsorción, tal como el de la Fig. 8-1 el punto donde principia la sección lineal central. Este procedimiento funcionó bien para algunos sistemas, pero fue extremadamente difícil, si no imposible, seleccionar un. punto *B* confiable en una isoterma como la mostrada para el n-butano en la Fig. 8-1. Por otra parte, el método de Brunauer-Emmett-Teller lo determinó razonablemente satisfactorio para este tipo de isoterma. Demuestre esto, estimando el área de superficie de una muestra de gel de sílice, a partir de la curva del n-butano de la Fig. 8-1 (multiplique las ordenadas del n-butano por 10). La densidad del butano líquido a 0 °C es de 0.601 g/cm^3.

8-6. Al estudiar una mezcla de 8.01 g de Glaucosil con adsorción de N_2 a -195.8 °C, se obtuvieron los siguientes datos:

Presión, mm Hg	6	25	140	230	285	320	430	505
Volumen adsorbido, cm^3 (a 0 °C y 1 atm)	61	127	170	197	215	230	277	335

La presión de vapor del N_2 a — 195.8 °C es de 1 atm. Estime el área de superficie (metros cuadrados por gramo) de la muestra de Glaucosil.

8-7. Se obtuvieron datos de adsorción de N_2 a baja temperatura (-195.8 "C) para un catalizador de $Fe\text{-}Al_2O_3$ para la síntesis del amoníaco. Para una muestra de 50.4 g, los resultados fueron como sigue:

Presión, mm Hg	8	30	50	102	130	148	233	258	330	442	480	507	550
Volumen adsorbido. cm' (a 0 °C y-l atm)	103	116	130	148	159	163	188	198	221	270	294	316	365

Estime el área superficial de este catalizador.

8-8. Ritter y Drake[43] dieron un valor de 3.675 g/cm^3 para la densidad real del material sólido de una partícula de alúmina activada. La densidad de la partícula, determinada por desplazamiento de mercurio, es 1.547. La superficie del área por medición de adsorción es 175 m^2/g. A partir de esta informacion, calcule el volumen de poros por gramo, la porosidad de las partículas y el radio medio de poros. La densidad global de un lecho de partículas de alúmina en una probeta graduada de 250 cm^3, es 0.81 g/cm^3. ¿Qué fracción del volumen total del lecho corresponde a espacios vacíos entre las partículas y qué fracción es espacio vacío en el interior de las mismas?

8-9. Dos muestras de catalizadores de sílice-alúmina para cracking tienen densidades de partícula de 1.126 y 0.962 g/cm^3, respectivamente, determinadas por el método de desplazamiento de mercurio. La densidad real del material sólido en ambos casos es 2.37 g/cm^3. El área de superficie de la primer muestra es 467 m^2/g y el de la segunda es 372 m^2/g. ¿Cuál de las muestras tiene el mayor radio medio de poros?

8-10. Se muestra a continuación una tabla de los datos de un porosímetro de mercurio para una muestra de 0.400 g de UO_2. Al principio de las mediciones (p = 1.77 psia), el mercurio desplazado por la muestra fue de 0.125 cm^3. A esta presión tan baja, no hubo penetración en los poros. Los datos obtenidos con un picnómetro dieron una densidad real de fase sólida $\rho_s = 7.57$ g/cm^3.

Calcule la porosidad total del granulo y la porosidad debida a poros mayores de 250 Å de radio. Grafique además la distribución de volumen de poros para los de un radio mayor de 250 Å, usando las coordenadas de la Fig. 8-5.

Presión, psi	196	296	3%	500	600	700	800	900
Penetración de mercurio, cm'	0.002	0.004	0.008	0.014	0.020	0.026	0.032	0.038

Presión, psi	1000	1200	1400	1800	2400	2800	3400	5000
Penetración de mercurio, cm'	0.044	0.052	0.057	0.062	0.066	0.066	0.067	0.068

[43] H. L. Ritter y L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem, Anal. Ed..* 17, 787 (1945).

9

ECUACIONES DE VELOCIDAD PARA REACCIONES CATALITICAS FLUIDO-SOLIDO

En los Caps. 7 y 8 se hizo hincapié en la falta de uniformidad de !as superficies catalíticas y en los pocos conocimientos que se tienen con respecto a la estructura y la concentración de las especies quimisorbidas. En vista de estas incertidumbres, surgen grandes dudas en cuanto a la conveniencia de postular con gran detalle las ecuaciones para las velocidades de reacción. El enfoque más simple, totalmente empírico, consistiría en usar la forma de ley exponencial de la ecuación de velocidad usada para las reacciones homogéneas, esto es, la Ec. (2-9). Los valores de los exponentes de las concentraciones, es decir, los órdenes aparentes de la reacción, se determinan ajustando la ecuación para que concuerde con los datos. Ese método ignora todos los problemas relacionados con la adsorción y las superficies catalíticas, y no proporciona información relativa a cómo se verifica la reacción. Con frecuencia, aunque no siempre, este tipo de ecuación puede correlacionarse con las velocidades experimentales con bastante precisión, usando menos parámetros ajustables que otros métodos más complicados. Cuando el objetivo es el diseño de reactores, para el cual se van a efectuar cálculos con precisión de ingeniería para la ecuación de velocidad, la simplicidad de la forma de ley exponencial resulta muy conveniente. Por tanto, se usa mucho en el diseño de reactores industriales. Estas ecuaciones se han usado, entre otros casos, para representar los datos cinéticos de la reacción de desplazamiento del gas de agua usando catalizadores de hierro[1]

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$$

y para la reacción de metanización

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O$$

sobre un catalizador de Ru/Al_2O_3.[2]

---

[1] H. Bohlbro, "An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapor Over Iron Oxide Catalysts", 2a. ed. Gjellerup, Copenhagen, 1969.

[2] P. J. Lunde y F. L. Kester, *J. Catal.*, *30*, *423* (1973).

Por otra parte, podemos separar las etapas de adsorción y reacción superficial. Después, se usan ecuaciones de velocidad como la Ec. (7-25) para la velocidad de adsorción y se postulan formas de la especie adsorbida y del mecanismo de reacción para formular la velocidad de la reacción superficial. La necesidad de postular una quimisorción como explicación de la actividad catalítica, es la mejor justificación para separar los procesos de adsorción-deserción y superficial. Sin embargo, se conoce muy poco de la función θ en la Ec. (7-25) y de muchos aspectos de la reacción superficial. Por consiguiente, las ecuaciones resultantes no sólo son muy complejas, sino que dependen de tantas suposiciones, que los resultados pueden ser menos significativos que los del método de la ley exponencial.

Debido a lo anterior, en este libro[3] aplicaremos un procedimiento intermedio, la formulación de Langmuir-Hinshelwood.' Los conceptos fundamentales en los que se basan la velocidad y las isotermas de Langmuir son bastante justificables, aunque, como ya hemos visto, algunas de las suposiciones son incorrectas. La relación de primer orden entre la concentración del gas, C_g , la concentración adsorbida, C, y la concentración total en la superficie, $\bar{C}_m$, en la teoría de Langmuir [Ecs. (7-13) a (7-15)], permite una gran simplificación de la formulación de las ecuaciones de velocidad. Por consiguiente, en las siguientes secciones se usarán estas ecuaciones de adsorción y desorción, junto con las expresiones simples de primero y segundo órdenes para la reacción superficial. Debido a estas suposiciones, la concordancia de la ecuación de velocidad resultante no significa que se haya comprobado el mecanismo de reacción que resulta de estas suposiciones. A diferencia de la postulación de una ecuación de velocidad, el establecimiento de un mecanismo requiere información acerca de la especie adsorbida y la forma en que reacciona. Por lo general, las mediciones de las velocidades de reacción no proporcionan suficiente información a este respecto. Las ventajas del método de Langmuir-Hinshelwood son: 1) la ecuación de velocidad resultante puede extrapolarse con más precisión a concentraciones superiores al intervalo de mediciones experimentales, y 2) el método no toma en cuenta las reacciones de adsorción y superficiales (que deben verificarse) en una forma consistente.

9-1 Velocidades de adsorción, desorción y reacción superficial

En esta sección se presentan las ecuaciones para las velocidades de adsorción, de reacción superficial y de desorción. En la Sec. 9-2 se combinarán estas ecuaciones para

---

[3] Para evaluaciones más críticas de los diversos métodos para formular ecuaciones de velocidad, véanse las referencias: Sol W. Weller, "Chemical Reaction Engineering Reviews", *Adv. Chem. Ser.*, 148, Pág. 26, Amer. Chem. Soc., Washington D.C. (1945) y M. Boudart, *AIChE J.*, 18,465 (1972). Además, el punto de vista de ingeniería de la catálisis y las ecuaciones de velocidad está muy bien presentado por 0. A. Hougen, *Ind. Eng. Chem., 53,* (7), *509* (1961).

'Este enfoque de la cinética de las reacciones catalíticas fluido-sólido fue propuesto por C. N. Hinshelwood ("Kinetics of Chemical Change", Oxford University Press, London, 1940) y desarrollada en detalle por 0. A. Hougen y K. M. Watson ("Chemical Process Principles", Parte 3, "Kinetics and Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947).

obtener las expresiones para la velocidad, en términos de las concentraciones de los fluidos; es decir, se eliminarán las concentraciones en la superficie (representadas por $\bar{C}$).

Adsorción. La velocidad neta de adsorción de un componente A está dada por la diferencia entre las Ecs. (7-13) y (7-14) en la siguiente **forma:**[5]

$$\mathbf{r}_a = k_a C_A(\bar{C}_m - \bar{C}) - k'_a \bar{C}_A = k_a \left[C_A(\bar{C}_m - \bar{C}) - \frac{1}{K_A} \bar{C}_A \right]$$

donde $\bar{C}_m - \bar{C}$ representa la concentración de centros desocupados, $\bar{C}_v$. Si solamente se adsorbiera A, entonces $\bar{C}_m - \bar{C}$ sería igual a $\bar{C}_m - \bar{C}_A$. Sin embargo, se pueden adsorber también otros componentes de la reacción, por lo que es necesario escribir $\bar{C}_m - \bar{C} = \bar{C}_v$, donde $\bar{C}_v$ **está** expresada como la concentración de centros desocupados por unidad de masa de catalizador. Entonces, r_a está dada por

$$\mathbf{r}_a = k_a \left(C_A \bar{C}_v - \frac{1}{K_A} \bar{C}_A \right) \tag{9-1}$$

En esta ecuación, $\bar{C}_A$ es la concentración de A en la fase gaseosa en la superficie catalítica. Si la resistencia a la adsorción es despreciable con respecto a otras etapas del proceso total de conversión, la concentración de A en la superficie del catalizador está en equilibrio con la concentración de A en la fase gaseosa. La velocidad neta de adsorción, en base a la **Ec.** (9-1) tiende a cero, y la concentración de equilibrio de A **está** dada por la expresión

$$(\bar{C}_A)_{eq} = K_A C_A \bar{C}_v \tag{9-2}$$

donde K_A representa la constante de equilibrio de adsorción de A.

Nótese que este resultado se reduciría a la isoterma de Langmuir, **Ec. (7-15),** si sólo se adsorbiera A. Las Ecs. (9-1) y (9-2) son aplicables cuando A ocupa un centro. Con frecuencia, las moléculas diatómicas, **tales** como el oxígeno, se disocian al quimisorberse, con cada átomo ocupando un centro. Formalmente, la adsorción con disociación puede escribirse como

$$A_2 + 2X \rightarrow 2A \cdot X$$

Para este caso, la velocidad neta de adsorción es

$$\mathbf{r}_a = k_a \left(C_{A_2} \bar{C}_v^2 - \frac{1}{K_{A_2}} \bar{C}_A^2 \right) \tag{9-3}$$

---

[5] La concentración en la fase gaseosa, C_g, se escribe ahora como C_A para denotar el componente A. **Además,** la constante de velocidad, k_c, se escribe como k_a para denotar adsorción.

En el equilibrio, la concentración de A adsorbida atómicamente es[6]

$$(\bar{C}_A)_{eq} = K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2} \bar{C}_v \tag{9-4}$$

Reacción superficial. El mecanismo supuesto para los procesos de superficie dependerá de la naturaleza de la reacción. Supóngase que la reacción total es del siguiente tipo:

$$A + B \rightleftharpoons C \tag{9-5}$$

Una de las preguntas inmediatas que se hacen con respecto a los procesos de superficie, es la de conocer si la reacción se efectúa entre una molécula adsorbida de A y una molécula gaseosa de B en la superficie, o si se efectúa en la superficie entre moléculas de A y B en centros activos adyacentes. En el primer caso, el proceso puede representarse por la expresión

$$A \cdot X + B \rightleftharpoons C \cdot X \tag{9-6}$$

Si la concentración del producto adsorbido C en la superficie es $\bar{C}_c$, en moles por unidad de masa de catalizador (análoga a $\bar{C}_A$), la velocidad neta de esta velocidad de superficie sería

$$\mathbf{r}_s = k_s \bar{C}_A C_B - k'_s \bar{C}_C = k_s \left(\bar{C}_A C_B - \frac{1}{K_s} \bar{C}_C \right) \tag{9-7}$$

En esta ecuación se supone que la velocidad de la reacción directa es de primer orden con respecto a A en la superficie sólida, y de primer orden con respecto a B en la fase gaseosa. De la misma forma, la velocidad del proceso inverso es de primer orden con respecto a C en la superficie.

Si el mecanismo consiste de una reacción entre A y B adsorbidos, el proceso puede representarse con la expresión

$$A \cdot X + B \cdot X \rightleftharpoons C \cdot X + X \tag{9-8}$$

En este caso, únicamente reaccionaran aquellas moléculas de A que estén adsorbidas en centros inmediatamente adyacentes a las moléculas adsorbidas de B. Por tanto, la velocidad de la reacción directa deberá ser proporciona1 a la concentración de los pares de centros adyacentes ocupados por A y B. La concentración de estos pares sera igual a $\bar{C}_A$, multiplicada por la fracción de centros adyacentes ocupados por las moléculas de B. Esta fracción es proporcional a la fracción de la superficie tota1 ocupa-

[6] Si A_2 es el único gas adsorbible, entonces $\bar{C}_v = \bar{C}_m - \bar{C}_A$, y la Ec. (9-4) se transforma en

$$(\bar{C}_A)_{eq} = \frac{K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2} \bar{C}_m}{1 + K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2}} \quad \text{o} \quad \theta_A = \frac{K_A^{1/2} C_{A_2}^{1/2}}{1 + K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2}}$$

en comparación con las Ecs. (7-15) y (7-16) para el A_2 molecularmente adsorbido.

da por las moléculas de B, es decir, a θ_B. [7] Si $\bar{C}_m$ se define como la concentración molal de centros totales, entonces $\theta_B = \bar{C}_B/\bar{C}_m$. La velocidad de la reacción directa, de acuerdo con el mecanismo de la **Ec.** (9-8) será

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_A \frac{C'_B}{\bar{C}_m}$$

La velocidad inversa es proporcional a los pares de centros formados por las moléculas de C adsorbidas y los centros vacíos adyacentes,

$$\mathbf{r}' = k'_s \bar{C}_C \frac{C_v}{\bar{C}_m}$$

Combinando estas dos expresiones, se obtiene la velocidad neta de superficie descrita por el mecanismo de la **Ec. (9-8),**

$$\mathbf{r}_s = \frac{1}{\bar{C}_m}(k_s \bar{C}_A \bar{C}_B - k'_s \bar{C}_C \bar{C}_v) = \frac{k_s}{\bar{C}_m}\left(\bar{C}_A \bar{C}_B - \frac{1}{K_s} \bar{C}_C \bar{C}_v\right) \quad (9\text{-}9)$$

Si la etapa superficial tiene una resistencia despreciable con respecto a las otras, el proceso **tendrá** lugar en el equilibrio y las Ecs. (9-7) o **(9-9), podrán** utilizarse para relacionar las concentraciones de los reactantes y productos en la superficie del catalizador. Por ejemplo, si el mecanismo escogido es el representado por la **Ec. (9-8),** la concentración del producto C está dada por la **Ec. (9-9),** con r, = 0; esto es,

$$K_s = \left(\frac{\bar{C}_v \bar{C}_C}{\bar{C}_A \bar{C}_B}\right)_{eq} \quad (9\text{-}10)$$

donde K_s es la constante de equilibrio de la reacción superficial.

Desorción. El mecanismo de **desorción** del producto C puede representarse por medio de la **expresión**

$$C \cdot X \rightarrow C + X$$

La velocidad de **desorción** será **análoga** a la **Ec.** (9-1) para la **adsorción** de A,

$$\mathbf{r}_d = k'_d \bar{C}_C - k_d C_C \bar{C}_v = -k_d\left(C_C \bar{C}_v - \frac{1}{K_C} \bar{C}_C\right) \quad (9\text{-}11)$$

---

[7] Esto es rigurosamente cierto **sólo** cuando la fracción de superficie ocupada por **moléculas** de *A es* **pequeña.** Seria **más** preciso postular que la **fracción** de centros adyacentes ocupados por B es igual a $\theta_B (1 - \theta_A)$. Para valores **pequeños** de θ_A los dos resultados son casi iguales.

9-2 Ecuaciones de velocidad en términos de concentraciones de la fase fluida en la superficie catalítica

En estado estable, las velocidades de la **adsorción,** $\mathbf{r}_a$**,** de la reacción superficial, $\mathbf{r}_s$ y de la **desorción,** $\mathbf{r}_d$**,** son iguales. Para expresar la velocidad exclusivamente en términos de las concentraciones en el fluido, de las Ecs. (9-2) a (9-11) deben eliminarse las concentraciones adsorbidas $\bar{C}_A$, $\bar{C}_B$, $\bar{C}_C$ y $\bar{C}_v$. En principio, esto puede hacerse para cualquier reaccibn, pero la ecuación de velocidad resultante contiene todas las constantes de velocidad k_i y las constantes de equilibrio K_i. Por lo general, ninguna de estas dos clases de constantes puede evaluarse independientemente.* Ambas deben determinarse a partir de mediciones de la velocidad de conversión de los reactantes fluidos a los productos fluidos. Sin embargo, existen demasiadas constantes, aun para las reacciones simples, que impiden obtener valores útiles a partir de estos datos de velocidad generales. El problema puede simplificarse con cierta seguridad usando datos experimentales, suponiendo que una de las etapas de la reacción total controla la velocidad. Con esto, las otras dos etapas se verifican en condiciones cercanas al equilibrio. Esto simplifica notablemente la expresión de velocidad y reduce el número de constantes de velocidad y de equilibrio que deben determinarse en el experimento. Para ilustrar el procedimiento se desarrollarán ecuaciones para la velocidad para diversas etapas controlantes del sistema

$$A + X \leftrightarrows A\cdot X \qquad \text{adsorcion}$$

$$B + X \leftrightarrows B\cdot X$$

$$A\cdot X + B\cdot X \leftrightarrows C\cdot X + X \qquad \text{reaccibn de superficie}$$

$$C\cdot X \leftrightarrows C + X \qquad \text{desorción}$$

$$A + B \leftrightarrows C \qquad \text{reacción total}$$

Reacción superficial controlante. Las concentraciones $\bar{C}_A$, $\bar{C}_B$ y $\bar{C}_C$ corresponderan al equilibrio para las etapas de adsorción y desorción. La Ec. (9-2) da el valor de equilibrio para $\bar{C}_A$. Los resultados similares para $\bar{C}_B$ y $\bar{C}_C$ son

$$(\bar{C}_B)_{eq} = K_B C_B \bar{C}_v \tag{9-12}$$

$$(\bar{C}_C)_{eq} = K_C C_C \bar{C}_v \tag{9-13}$$

* Se podría pensar que las constantes de equilibrio y de velocidad para la adsorción y la desorción pueden establecerse con los datos de adsorción de los componentes puros. Sin embargo, este tipo de resultados rara vez concuerda con los valores de las constantes determinados con los datos de velocidad de la reacción. Las desviaciones se explican por la interacción entre los componentes, otras fallas de la teoría de Langmuir y la suposición de una sola etapa controlante. Una excepción de esta conclusión se encuentra en Kabel y Johanson [*AIChE J.*, 8, 621 (1962)] en sus estudios de la deshidratación de etanol a éter dietílico en fase vapor sobre un catalizador ácido (la forma ácida del Dowex 50, un copolímero de estireno sulfonado-divinilbenceno). Las evaluaciones de las constantes de equilibrio de adsorción ajustando los datos de velocidad y con mediciones independientes de equilibrio de adsorción, producen casi los mismos valores.

Sustituyendo estos resultados en la **Ec.** (9-9) para la velocidad superficial, se tiene

$$\mathbf{r} = \frac{k_s}{\bar{C}_m}\left(K_A K_B C_A C_B \bar{C}_v^2 - \frac{K_C}{K_s} C_C \bar{C}_v^2\right) \tag{9-14}$$

La concentración de centros vacíos puede expresarse en términos de la concentración total de centros $\bar{C}_m$,

$$\bar{C}_m = \bar{C}_v + \bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_C \tag{9-15}$$

Puesto que $\bar{C}_A$ (o $\bar{C}_B$ y $\bar{C}_C$) corresponde al valor de equilibrio de la **adsorción,** las Ecs. **(9-2),** (9-12) y (9-13) pueden combinarse con la **Ec.** (9-15) para obtener

$$\bar{C}_v = \frac{\bar{C}_m}{K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C} \tag{9-16}$$

Ahora pueden combinarse las Ecs. (9-14) y (9-16) para lograr una expresión relativamente simple de la velocidad, en **términos** de las concentraciones en el fluido,

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_m \frac{K_A K_B C_A C_B - (K_C/K_s) C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \tag{9-17}$$

Este resultado puede reducirse aún más observando la correlación entre las diversas constantes de equilibrio K_A, K_B, K_C y K_s. Si la constante de equilibrio para la reacción total se designa como K,

$$K = \left(\frac{C_C}{C_A C_B}\right)_{eq} \tag{9-18}$$

Esta constante de equilibrio es la K convencional para una reacción homogénea, calculada de datos termodinamicos, descrita en el Cap. 1. Puede relacionarse con las constantes de equilibrio de la **adsorción** y de la reacción de superficie, mediante las ecuaciones de equilibrio para cada uno de estos procesos, es decir, con las Ecs. **(9-2),** (9-12) y (9-13). De esta forma,

$$K = \frac{\bar{C}_C/K_C\bar{C}_v}{(\bar{C}_A/K_A\bar{C}_v)(\bar{C}_B/K_B\bar{C}_v)} = \frac{K_A K_B}{K_C}\left(\frac{\bar{C}_v \bar{C}_C}{\bar{C}_A \bar{C}_B}\right)_{eq} \tag{9-19}$$

Pero de acuerdo con la **Ec. (9-10),** el último grupo de reacciones superficiales es K_s, por lo que,

$$K = \frac{K_A K_B}{K_C} K_s \tag{9-20}$$

Sustituyendo esta correlación en la **Ec. (9-17),** se obtiene la expresión final de la velocidad en términos de las concentraciones de los fluidos,

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_m K_A K_B \frac{C_A C_B - (1/K)C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \tag{9-21}$$

Es importante revisar en este punto las principales premisas involucradas en la Ec. (9-21):

1. Se supone que la reacción de superficie controla la velocidad de las tres etapas.
2. Esta ecuación se aplica a una reacción sencilla, del tipo $A + B \rightarrow C$. Además, se supone que el mecanismo de la reacción de superficie involucra la combinación de una molécula de A adsorbida y otra molécula de B adsorbida.
3. Los conceptos de adsorción y cinética utilizados se basan en las teorías de Langmuir-Hinshelwood, ya mencionadas en este capítulo.

Una de las aplicaciones de la Ec. (9-21) es el estudio de la deshidratación de etanol en fase vapor usando un catalizador de estireno sulfonado-divinilbenceno.[9] La reacción es

$$2C_2H_5OH \rightleftarrows (C_2H_5)_2O + H_2O$$

Los datos experimentales de velocidad concuerdan bien con el concepto de Langmuir-Hinshelwood basado en una reacción superficial controladora y reversible entre dos moléculas de etanol adsorbidas. Para esta reacción, la Ec. (9-21) toma la forma:

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_m K_A^2 \frac{C_A^2 - (1/K)C_W C_E}{(1 + K_A C_A + K_W C_W + K_E C_E)^2}$$

donde los subíndices A, W y E se refieren al etanol, agua y éter.

Considérese una reacción para la cual la adsorción es débil con respecto a todos los componentes. El denominador de la Ec. (9-21) tiende a la unidad y la expresión de velocidad se reduce a la forma homogénea

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_m K_A K_B \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_C \right)$$

o

$$\mathbf{r} = k \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_C \right) \tag{9-22}$$

La descomposición del ácido fórmico en diversas superficies catalíticas exhibe este comportamiento.[10] En este caso hay un solo reactante, por lo que la velocidad es de primer orden con respecto a la concentración de ácido fórmico.

[9] R. L. Kabel y L. N. Johanson, *AIChE J.*, *8*, *621* *(1962)*.
[10] C. N. Hinshelwood y B. Topley, *J. Chem. Soc.*, *123*, 1014 (1923).

Si el producto de una reacción se adsorbe fuertemente y la adsorción del reactante es débil, el término $K_C C_C$ resulta mucho mayor que los demás en el denominador. Si la reacción es además irreversible, la Ec. (9-21) se transforma en

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_m K_A K_B \frac{C_A C_B}{(K_C C_C)^2}$$

Supóngase que sólo había un reactante; esto es, que la reacción correspondía a la forma $A \rightarrow C$. El denominador quedaría elevado a una potencia unitaria en lugar de estar al cuadrado, por lo que

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_m K_A \frac{C_A}{K_C C_C} \tag{9-23}$$

Este resultado muestra el efecto retardante que un producto fuertemente adsorbido puede tener sobre la velocidad. La descomposición del amoníaco en un alambre de platino corresponde a esta forma de ecuación de velocidad; es decir, el hidrógeno se adsorbe fuertemente y el amoníaco tiene una adsorción débil,[11] por lo que

$$\mathbf{r} = k \frac{C_{NH_3}}{C_{H_2}}$$

Considérese nuevamente una reacción de tipo $A \rightarrow C$, pero supóngase que C sólo se adsorbe débilmente, mientras que la adsorción de A es fuerte. Entonces, la expresión de velocidad, análoga a la Ec. (9-23), sería de orden cero con respecto a A; es decir,

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_m K_A \frac{C_A}{K_A C_A} = k \tag{9-24}$$

Estos casos especiales en los que la reacción superficial es controlante, tienen todos la forma de la isoterma de Langmuír. Una adsorción débil corresponde a valores pequeños de θ o $\bar{C}_A$, y la Ec. (7-16) muestra que $\bar{C}_A$ es de primer orden con respecto a C_A, tal como lo predice la Ec. (9-22). Cuando la adsorción es muy fuerte, el parámetro crítico es la concentración de los centros vacíos disponibles para la adsorción del reactante. La Ec. (9-16) muestra que ésta es inversamente proporcional a la presión del producto (o a $\bar{C}_C$), en concordancia con la Ec. (9-23).

Adsorción o desorción controlante. Conservando todavía la reacción simple $A + B \rightleftharpoons C$, supóngase que la adsorción de A es una etapa lenta. Entonces, la adsorción de B, la reacción de superficie, y la desorción de C, tendrán lugar en equilibrio. La velocidad puede formularse a partir de la ecuación de adsorción (9-1). Los valores de C_A en esta expresión, se obtienen de las ecuaciones de equilibrio de la velocidad de

[11] C. N. Hinshelwood y R. E. Burk, *J. Chem. Soc.*, 127, 1105 (1925). Aunque se forman dos productos en la descomposición, el nitrógeno sólo se adsorbe ligeramente y no aparece en la ecuación de velocidad.

superficie [Ec. (9-10)], de la adsorción de B [Ec. (9-12)], y de la desorción de C, [Ec. (9-13)]. De esta forma,

$$\bar{C}_A = \frac{\bar{C}_v \bar{C}_C}{K_s \bar{C}_B} = \frac{\bar{C}_v(K_C C_C \bar{C}_v)}{K_s(K_B C_B \bar{C}_v)} = \frac{\bar{C}_v K_C C_C}{K_s K_B C_B}$$

De la relación entre las diferentes constantes de equilibrio, [Ec. (9-20)], la expresión para $\bar{C}_A$ puede simplificarse a la forma

$$\bar{C}_A = \frac{K_A \bar{C}_v C_C}{K C_B} \tag{9-25}$$

Sustituyendo este valor de $\bar{C}_A$ en la ecuación que controla la velocidad (9-1), se tiene

$$\mathbf{r} = k_a \bar{C}_v \left(C_A - \frac{1}{K} \frac{C_C}{C_B} \right) \tag{9-26}$$

La expresión para $\bar{C}_v$ puede formularse de la Ec. (9-15), de los valores de equilibrio $\bar{C}_B$ y $\bar{C}_c$ y de las Ecs. (9-12) y (9-13), y de $\bar{C}_A$, empleando la Ec. (9-25). Con esta expresión para $\bar{C}_v$ sustituida en la Ec. (9-26), se obtiene una ecuación de velocidad final cuando la adsorción de A controla el proceso. La ecuación es

$$\mathbf{r} = \frac{k_a \bar{C}_m [C_A - (1/K)(C_C/C_B)]}{1 + K_B C_B + (K_A/K)(C_C/C_B) + K_C C_C} \tag{9-27}$$

Si, en lugar de la adsorción, la velocidad de desorción del producto C controla la reacción total, la expresión para r deberá formularse a partir de la Ec. (9-11). La adsorción y la reacción de superficie tendrán lugar en condiciones de equilibrio. Sustituyendo los valores de equilibrio de $\bar{C}_C$ y de $\bar{C}_B$ en la Ec. (9-11) se obtiene

$$\mathbf{r} = k_d \bar{C}_m K \frac{C_A C_B - (1/K) C_C}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K C_A C_B} \tag{9-28}$$

9-3 Análisis cuantitativo de ecuaciones de velocidad

Existen ilustraciones para una sola reacción del procedimiento para desarrollar las expresiones de velocidad en términos de las propiedades del fluido, en base a los conceptos de Langmuir. Yang y Hougen[12] han considerado diferentes clases de reacciones y mecanismos, y analizaron los resultados en casos en los que los factores controlantes son la adsorción, la desorción o la reacción superficial. Dividiendo la ecuación final entre un coeficiente cinético [por ejemplo, $k_d \bar{C}_m K$ en la Ec. (9-28)], una fuerza impulsora $[C_A C_B - (1/K) C_C]$ y un término de adsorción (1 + $K_A C_A$ +

[12] K. H. Yang y O. A. Hougen, *Chem. Eng. Progr.*, *46*, 146 (1950).

$K_BC_B + K_CKC_AC_B$), les fue posible preparar tablas con las cuales puede obtenerse rápidamente la ecuación de velocidad de una situación específica.[13]

Las ecuaciones como la (9-21), la (9-27) y la (9-28) tendrán valor si pueden usarse para predecir la velocidad en un amplio intervalo de condiciones y, por tanto, serán apropiadas para emplearse en el diseño de reactores. Para utilizarse como expresiones de trabajo, las diferentes constantes (cinéticas y de equilibrio) deben sustituirse por valores numéricos.[14] No se ha comprobado que sea posible obtener valores de K a partir de mediciones de adsorción, que puedan usarse con confianza en las ecuaciones de velocidad. Por tanto, todas las constantes deben determinarse a partir de datos cinéticos experimentales. Esto significa, por ejemplo, que $k_a\bar{C}_m K_A, K_B$ y K_C en la Ec. (9-28), se obtendrían de mediciones de velocidad. Ya que las ecuaciones con cuatro constantes ofrecen considerable flexibilidad, frecuentemente es posible ajustar datos experimentales con ecuaciones basadas en varios mecanismos diferentes y suposiciones respecto a qué etapa es la que controla. La ventaja de este método de formulación de ecuaciones de velocidad radica en la forma sistemática con que se introducen los parámetros pertinentes. Es un procedimiento mecanizado que no permite mucha flexibilidad, y no proporciona una idea clara del mecanismo real de las reacciones catalíticas heterogéneas. Thomas y Thomas[15] han resumido los avances logrados en los estudios de mecanismos de reacciones específicas. Boudart[16] presenta algunas interesantes comparaciones y correlaciones de conceptos para reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas.

La interpretación cuantitativa de los datos cinéticos en términos de este tipo de ecuación de velocidad se trata en la Sec. 9-4 con un ejemplo ilustrativo. Sin embargo, antes de proceder a la evaluación de constantes de las ecuaciones de velocidad, es útil considerar algunas de las implicaciones de las expresiones de velocidad desde un punto de vista cualitativo.

Los términos de adsorción en el denominador son todos diferentes. Cuando controla la velocidad de superficie, se incluyen los grupos de equilibrio de adsorción (K_iC_i) para cada componente, y el término en su totalidad está elevado al cuadrado, debido a que la reacción es entre el A adsorbido y el B adsorbido. Para la adsorción en donde A controla, no se encuentra presente ningún grupo para la adsorción de A, y el término está elevado a la primera potencia. Cuando controla la desorción, no existe ningún grupo de C en el término de adsorción. Estas diferencias originan relaciones separadas y distintas entre la presión (para reacciones gaseosas) y la velocidad. Por tanto, el tratamiento de los datos en función de la presión, proporciona un método útil para establecer las diferencias entre las ecuaciones. La temperatura no es una variable tan útil como la presión, debido a que todas las constantes son fun-

[13] Véase también J. M. Thomas y W. J. Thomas, en "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Págs. 458-459, Academic Press Inc., New York, 1967, para ecuaciones de velocidad presentadas en forma tubular para diversos mecanismos controlantes para las reacciones $A \rightleftharpoons B$ y $A + B \rightleftharpoons C$.

[14] Las Ecs. (9-21), (9-27) y (9-28) fueron desarrolladas para condiciones de temperatura constante. De aquí que a las diversas constantes de velocidad específica, k, y de equilibrio, K, se les llame constantes. Son, en teoría, constantes con respecto a la presión y a la conversión, pero varían con la temperatura.

[15] Véase también J. M. Thomas y W. J. Thomas, en "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Págs. 458-459, Academic Press Inc., New York, 1967, para ecuaciones de velocidad presentadas en forma tubular para diversos mecanismos controlantes para las reacciones $A \rightleftharpoons B$ y $A + B \rightleftharpoons C$.

ciones fuertes de la temperatura, y algunas son comunes a todas las ecuaciones. El valor principal de la temperatura radica en la determinación de las energías de activación para los procesos de adsorción y de superficie. Se pueden usar mediciones a diferentes niveles de conversión obtenidas por la velocidad variable del flujo en un reactor continuo para evaluar diversas ecuaciones. Sin embargo, a medida que varía la conversión, las diversas concentraciones (o las presiones parciales para reacciones gaseosas) no cambian independientemente, sino en una forma específica determinada. por la estequiometría de la reacción. Como en el caso de las reacciones homogéneas, los datos iniciales de velocidad pueden resultar útiles. Los reactantes y sus concentraciones se conocen con bastante precisión y la reacción inversa (y las concentraciones de los productos) pueden ignorarse. En un reactor de flujo continuo tubular, las velocidades iniciales se evaluarían con corridas a conversiones bajas (esto es, en un reactor diferencial) para diferentes concentraciones de la alimentación.

En los Ejs. 9-2 y 9-3 se ilustra el tratamiento cuantitativo de la conversión en función de datos de velocidad. En el siguiente ejemplo se ilustra la importancia de la presión total como variable para evaluar formas de ecuaciones de velocidad.

Ejemplo 9-1. Una reacción gaseosa catalizada por un sólido tiene la forma

$$A + B - C$$

Trace la velocidad ***inicial*** (velocidad a conversión cero) en función de la presión total para los siguientes casos:

(a) El mecanismo es la reacción entre el ***A*** adsorbido y las moléculas de ***B*** adsorbidas en el catalizador. El paso controlador es la reacción de superficie;
(b) El mismo mecanismo que en ***(a),*** pero la adsorción de ***A*** es la que controla.
(c) El mismo mecanismo que en (b), pero la desorción de C es la que controla. Suponga que la constante de equilibrio total es grande con respecto a las constantes de equilibrio de adsorción.
(d) El mecanismo es una reacción entre el ***A*** adsorbido y el ***B*** en la fase gaseosa. El paso controlador es la reacción de superficie.

En cada caso, suponga que los reactantes iniciales ***A*** y ***B*** están presentes en una mezcla equimolar.

SOLUCIÓN: Para una reacción gaseosa, la concentración C_i de cualquier componente i es proporcional a su presión parcial; para una mezcla de gases ideales $C_i = p_i/R_g T$. Por tanto, a temperatura constante, las presiones parciales de las ecuaciones de velocidad pueden sustituirse por C_i, lo que únicamente hace cambiar el valor de las constantes. A conversión cero, la presión del producto C es cero, y para una mezcla equimolar

$$p_A = p_B = \tfrac{1}{2}p_t$$

[16] Michel Boudart, "Kinetics of Chemical Processes", Caps. 8 y 9, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1968.

Para los tres primeros casos, las Ecs. (9-21), (9-27) y (9-28), son las ecuaciones de velocidad apropiadas.

(a) En condiciones iniciales, la Ec. (9-21) se simplifica a

$$\mathbf{r}_0 = k_s \bar{C}_m K_A K_B \frac{\frac{1}{4}p_t^2/(R_g T)^2}{[1 + \frac{1}{2}(K_A + K_B)p_t/R_g T]^2}$$

Combinando las constantes, esta ecuación puede escribirse como

$$\mathbf{r}_0 = \frac{ap_t^2}{(1 + bp_t)^2} \tag{A}$$

donde a y b son las constantes totales resultantes.

(b) En forma similar, la Ec. (9-27) para la adsorción de A, cuando ésta es la etapa controlante, puede reducirse a la forma

$$\mathbf{r}_0 = k_a \bar{C}_m \frac{\frac{1}{2}p_t/R_g T}{1 + \frac{1}{2}K_B p_t/R_g T} = \frac{a' p_t}{1 + b' p_t} \tag{B}$$

(c) La Ec. (9-28) para el caso en el que controla la desorción de C, puede escribirse como

$$\mathbf{r}_0 = k_d \bar{C}_m K \frac{\frac{1}{4}p_t^2/(R_g T)^2}{1 + \frac{1}{2}(K_A + K_B)p_t/R_g T + \frac{1}{4}K_C K p_t^2/(R_g T)^2}$$

Si la constante de equilibrio K es grande con respecto a K_A, K_B y K_C, únicamente el último término del denominador es importante, y el resultado es

$$\mathbf{r}_0 = \frac{k_d \bar{C}_m}{K_C} = a'' \tag{C}$$

La Ec. (A), para cuando controla la reacción de superficie, representa un caso donde la velocidad inicial será proporcional al cuadrado de la presión a presiones bajas, y se aproximará a un valor constante a presiones altas. Este tipo de relación se muestra en la Fig. 9-1*a*. El caso de la adsorción como etapa controlante se muestra en la Fig. 9-1*b* y cuando la desorción es la que controla, en la Fig. 9-1*c*. Si la constante de equilibrio no fuera muy grande en este caso (c), la ecuación de velocidad inicial sería como se muestra en la Fig. 9-1*a*.

(*d*) Para este caso, la ecuación de velocidad puede obtenerse de la Ec. (9-7). Combinando ésta con las Ecs. (9-2) y (9-13) para los valores de equilibrio de $\bar{C}_A$ y $\bar{C}_C$ se obtiene

$$\mathbf{r} = k_s \bar{C}_v \left(K_A C_A C_B - \frac{K_C}{K_s} C_C \right)$$

Puesto que no hay ahora una adsorción de B, la Ec. (9-16) para $\bar{C}_v$ se transforma en

$$\bar{C}_v = \frac{\bar{C}_m}{1 + K_A C_A + K_C C_C}$$

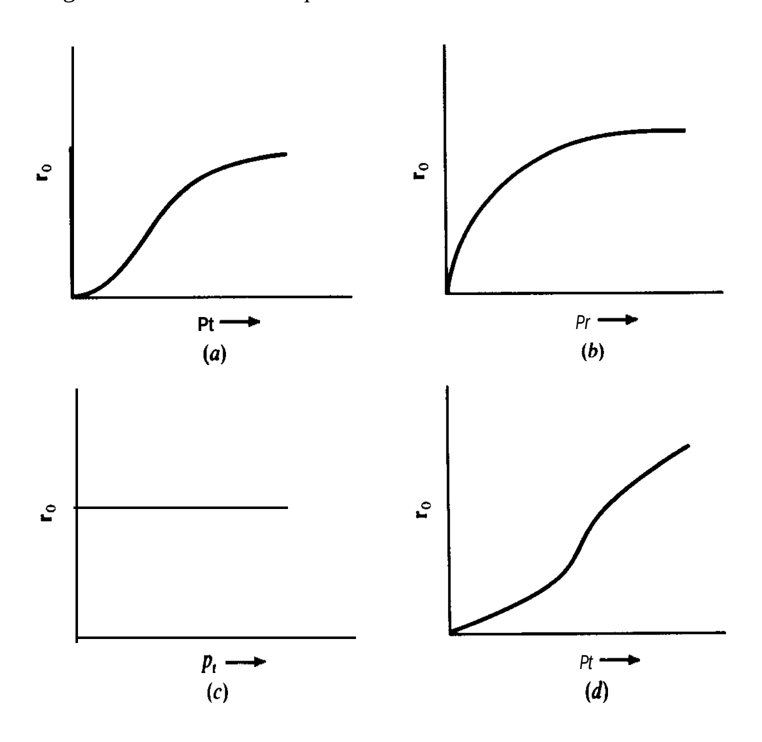


Fig. 9-1 Velocidad inicial en función de la presión total para la reacción $A + B \rightarrow C$

La relación de las constantes de equilibrio [Ec. (9-20)] es

$$K = \frac{K_A K_s}{K_C}$$

Sustituyendo estas dos expresiones en la ecuación de velocidad se obtiene

$$r = k_s K_A \bar{C}_m \frac{C_A C_B - (1/K) C_C}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \qquad \text{(D)}$$

La Ec. (D) es la expresión apropiada para el caso en que la velocidad de superficie controla y no hay adsorción de B. En condiciones iniciales y sustituyendo las concentraciones con presiones parciales, el resultado es

$$r_0 = k_s K_A \bar{C}_m \frac{\frac{1}{4} p_t^2/(R_g T)^2}{1 + \frac{1}{2} K_A p_t / R_g T} = \frac{a''' p_t^2}{1 + b''' p_t} \qquad \text{(E)}$$

Un diagrama esquemático de la Ec. (E) muestra que la velocidad es proporcional a p_t a presiones altas (Fig. 9-1*d*).

Supóngase que los datos de velocidad experimentales para la reacción $A + B \rightarrow C$ se obtuvieron en un intervalo amplio de presiones totales, todos a la mis-

ma temperatura. La comparación de una gráfica de los resultados observados con curvas del tipo de la Fig. 9-1, sería de gran valor para establecer la ecuación de velocidad más precisa. Sin embargo, algunas veces es difícil cubrir un intervalo suficientemente amplio en la presión, para poder observar todos los cambios de forma de las curvas.

9-4 Interpretación cuantitativa de los datos cinéticos

Para evaluar las constantes de velocidad y de equilibrio de adsorción en ecuaciones como la (9-21), se necesitan datos de velocidad en función de las concentraciones en la fase fluida. Se requieren datos a una serie de temperaturas, para poder establecer la dependencia de estas constantes con respecto a la temperatura. Las concentraciones apropiadas para emplearse son las directamente adyacentes al centro considerado. En el siguiente tratamiento se supondrá que estas concentraciones locales se han establecido en base a concentraciones medidas en la corriente global, por medio de métodos como los que se consideran en los Caps. 10 y ll. El objetivo en este caso consiste en determinar la ecuación de velocidad más apropiada en el centro catalítico.

Para obtener la mejor concordancia entre la ecuación y los datos cinéticos se requieren métodos estadísticos. La reducción al mínimo de las desviaciones entre la velocidad observada y la pronosticada con la ecuación es relativamente simple, siempre y cuando las constantes estén relacionadas en forma lineal en la ecuación de velocidad.[17] Cuando no existe esta relación lineal, el análisis es más complicado, pero el procedimiento general es el mismo y consiste en las siguientes etapas:

1. Supónganse varios mecanismos y etapas controlantes para cada mecanismo. Desarrolle una ecuación de velocidad para cada combinación del mecanismo y etapa controladora.
2. Determínense los valores numéricos de las constantes que produzcan la mejor concordancia entre cada ecuación y los datos de velocidad observados.
3. Selecciónese la ecuación que mejor concuerde con los datos y con la información independiente disponible para dicha reacción.

Las no linearidades de las relaciones entre las constantes complican el paso 2. Sin embargo, se han desarrollado métodos[18] reiterativos muy Btiles para determinar los mejores valores de las constantes y existen numerosas aplicaciones.[19] Los datos cinéticos[20] para la hidrogenación de etileno y propileno con un catalizador de

---

[17] 0. A. Hougen y K. M. Watson, "Chemical Process Principles", Vol. III, "Kinetics and Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1948.

[18] G. E. P. Box y W. G. Hunter, *Technometrics,* 3, 311 (1962); W. G. Hunter y R. Mezaki, *AIChE J.*, 10, 315 (1964); J. R. Kittrell, W. G. Hunter y R. Mezaki, *AIChE J.*, 10, 1014 (1964); J. R. Kittrell, W. G. Hunter y C. C. Watson, *AIChE. J.*, ll, 105 (1965) y 12, 5 (1966).

[19] Véase Sol W. Weller, "Chemical Reaction Engineering Reviews", *Adv. Chem. Ser., 148,* Pág. 26, Amer. Chem. Soc. Washington D.C. (1975).

[20] G. B. Rogers, M. M. Lih y 0. A. Hougen, *AIChE. J.*, 12, 369 (1966).

Pt/Al_2O_3, constituyen un ejemplo de mecanismo de centros duales que se han analizado muchas veces[21,22] con el enfoque de Langmuir-Hinshelwood.

En el Ej. 9-2 se ilustra parcialmente el método de evaluación de diversas constantes para un caso lineal.

Ejemplo 9-2. Olson y Schuler[23] determinaron las velocidades de la reacción de oxidación del bióxido de azufre, usando un lecho empacado con gránulos catalíticos de platino sobre alúmina. Se usó un reactor diferencial, y las presiones parciales, medidas por medio de las composiciones de la corriente global, se corrigieron a valores de la fase fluida en la superficie catalítica, por medio de los procedimientos descritos en el Cap. 10 (véase el Ej. 10-1). La presión total era de unos 790 mm de Hg.

De estudios previos[24] y de la naturaleza cualitativa de los datos de velocidad, el mecanismo más apropiado pareció ser el de una reacción de superficie controlante entre el oxígeno atómico adsorbido y el bióxido de azufre sin adsorber. Para determinar todas las constantes en la ecuación de velocidad para este mecanismo, es necesario variar cada presión parcial independientemente durante el trabajo experimental. Es decir, la medición de la velocidad de la reacción a diferentes presiones totales y a composición constante, no es suficiente para determinar todas las constantes de equilibrio de adsorción. Similarmente, si los datos se obtienen a composición constante de los reactores iniciales, pero con conversiones variables, las presiones parciales de los componentes individuales no varían independientemente. Sin embargo, en estos casos, es posible verificar la validez de la ecuación de velocidad, aun cuando no puedan determinarse valores de las constantes de equilibrio de adsorción separadas. Olson y Schulei estudiaron el efecto de la conversión por sí misma. En la Tabla 9-1 se incluyen algunos de sus datos a 480 °C (interpolados para intervalos uniformes de velocidades de reacción).

Tabla 9-1

r, moles g/(h)(g de catalizador)	Presión parcial en la superficie catalítica (atm)		
	SO_3	SO_2	O_2
0.02	0.0428	0.0255	0.186
0.04	0.0331	0.0352	0.190
0.06	0.02 72	0.0409	0.193
0.08	0.0236	0.0443	0.195
0.10	0.0214	0.0464	0.196
0.12	0.020 1	0.0476	0.197

[21] R. Mezaki, *J. Catal.*, 10, 238 (1966).
[22] S. Kolboe, *J. Catal.*, *24, 40 (1972).*
[23] R. W. Olson, R. W. Schuler, y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, *46,* 614 (1950).
[24] O. Uyehara y K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, *35,* 541 (1943).

Obtenga la ecuación de velocidad sugerida por el mecanismo supuesto y compruebe qué tan bien concuerda con los datos experimentales de velocidad.

SOLUCIÓN: Para desarrollar una expresión de la velocidad de la reacción, debe postularse el método para obtener oxígeno atómico adsorbido. Si se supone que el oxígeno molecular primero se adsorbe en un par de centros vacíos, y que este producto se disocia luego en dos átomos adsorbidos, el proceso puede escribirse como

$$O_2 + 2X \rightarrow \begin{matrix} O{-}O \\ | \quad\; | \\ X \quad X \end{matrix} \rightarrow 2O\cdot X$$

Puesto que la reacción de superficie es la etapa que controla, la adsorción de oxígeno debe estar en equilibrio. Entonces la concentración de oxígeno atómico adsorbido está dada por la ecuación de equilibrio

$$K_O = \frac{\bar{C}_O^2}{p_{O_2}\bar{C}_v^2}$$

en la cual, $\bar{C}_O$ representa la concentración del oxígeno atómico adsorbido y $\bar{C}_v$ la del par de centros vacíos. Resolviendo esta expresión para $\bar{C}_O$, se obtiene

$$\bar{C}_O = K_O^{1/2} p_{O_2}^{1/2} \bar{C}_v \tag{A}$$

La reacción de superficie se representa por las expresiones

$$SO_2\cdot X + O\cdot X \rightarrow SO_3\cdot X + X$$

$$\mathbf{r}_s = k_s\left(\bar{C}_{SO_2}\bar{C}_O - \frac{1}{K_s}\bar{C}_{SO_3}\bar{C}_v\right) \tag{B}$$

Las concentraciones de, SO_3 y SO_2 adsorbidas sobre el catalizador están dadas por las expresiones convencionales de equilibrio

$$\bar{C}_{SO_3} = K_{SO_3} p_{SO_3} \bar{C}_v \qquad \bar{C}_{SO_2} = K_{SO_2} p_{SO_2} \bar{C}_v \tag{C}$$

Sustituyendo estos valores de $\bar{C}_O$, $\bar{C}_{SO_2}$ y $\bar{C}_{SO_3}$ en la Ec. (B), se obtiene

$$\mathbf{r}_s = k_s\left(K_O^{1/2} K_{so2} p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - \frac{K_{SO_3}}{K_s} p_{SO_3}\right)\bar{C}_v^2 \tag{D}$$

La concentración total de centros es la suma

$$\bar{C}_m = \bar{C}_v + K_O^{1/2} p_{O_2}^{1/2} \bar{C}_v + K_{SO_2} p_{SO_2} \bar{C}_v + K_{SO_3} p_{SO_3} \bar{C}_v + K_{N_2} p_{N_2} \bar{C}_v \tag{E}$$

El último término se incluye para tomar en cuenta la posibilidad de que el N_2 sea adsorbido por el catalizador. Eliminado $\bar{C}_v$ de la Ec. (D) mediante la Ec. (E) y siendo $K_O^{1/2} K_{SO_2} K_s / K_{SO_3} = K$, la Ec. (D) se transforma en

$$\mathbf{r} = \frac{k_s \bar{C}_m^2 K_O^{1/2} K_{SO_2}[p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K)p_{SO_3}]}{[1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + K_O^{1/2} p_{O_2}^{1/2} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{N_2} p_{N_2}]^2} \quad \text{(F)}$$

Debido a que las presiones parciales de bióxido de azufre y del trióxido de azufre son pequeñas, el valor de p_{N_2} no variará significativamente con la conversión. Por tanto, $K_{N_2} p_{N_2}$ puede considerarse como constante en la Ec. (F). Puesto que la conversión fue la única variable que causó cambios de composición, p_{O_2}, p_{SO_3} y p_{SO_2} no son independientes, sino que están relacionadas a la composición constante inicial y a la conversión. De aquí, p_{O_2} en el denominador de la Ec. (F) puede expresarse en términos de la conversión, o, más convenientemente, en términos de p_{SO_3}. Al hacer esto, la Ec. (F) se puede simplificar a:

$$\mathrm{r} = \frac{k_s \bar{C}_m^2 K_O^{1/2} K_{SO_2}[p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K)p_{SO_3}]}{[A' + B' p_{SO_3}]^2}$$

Combinando las constantes y reordenando, se obtiene la forma lineal

$$R = A + B p_{SO_3} \quad \text{(G)}$$

donde

$$R = \left[\frac{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K)p_{SO_3}}{\mathrm{r}}\right]^{1/2} \quad \text{(H)}$$

Puesto que la única variable fue la conversión, no se pueden determinar las constantes individuales de equilibrio de adsorción K_O, K_{SO_2} K_{SO_3} *y* K_{N_2}. ***No*** obstante, se pueden usar valores de velocidad en función de datos de composición como los de la Tabla 9-1, para evaluar las constantes A y B en la Ec. (G). Esto se hace calculando un valor de R para cada uno de los n grupos de datos de la Tabla 9-1. Entonces, A y B pueden determinarse con la reducción al mínimo del cuadrado de las desviaciones entre R y $A + Bp_{,,}$. Las ecuaciones para A y B son:

$$B = \frac{\sum_i R_i p_{SO_3,i} - (\sum_i p_{SO_3,i} \sum R_i)/n}{\sum_i p_{SO_3,i}^2 - (\sum_i p_{SO_3,i})^2/n} \quad \text{(I)}$$

$$A = \frac{\sum_i R_i - B \sum_i p_{SO_3,i}}{n} \quad \text{(J)}$$

Las sumas incluyen todos los n valores de R y p_{SO_3}. Para evaluar ***R es*** necesario conocer la constante de equilibrio total ***K.*** A 480 °C, K se estima de la ecuación

$$\ln K = \frac{22{,}200}{R_g T} - 10.5$$

y resulta igual a 73. Siguiendo este método y usando los grupos 6 (n = 6) de datos de la Tabla 9-1, se tiene que

$$B = 12.9\ (\text{atm})^{1/2}\ [\text{mol g/(h)(g catalizador)}]$$
$$A = 0.176\ (\text{atm})^{3/2}\ [\text{mol g/(h)(g catalizador)}]$$

Con estos valores, la ecuación de velocidad [con base en las Ecs. (G) y (H)] es

$$r = \frac{p_{SO_2}\, p_{O_2}^{1/2} - (1/K)p_{SO_3}}{[0.176 + 12.9\ p_{SO_3}]^2} \quad \text{mol g/(h)(g catalizador)} \qquad \text{(K)}$$

Esta expresión puede usarse para calcular la velocidad a cualquier conversión, esto es, p_{SO_3}. Por ejemplo, para el primer grupo de datos de la Tabla 9-1,

$$r = \frac{0.0255(0.186)^{1/2} - (1/73)(0.0428)}{[0.176 + 12.9(0.0428)]^2}$$

= 0.0196 mol g/(h)(g catalizador) [o 5.44 x 10^{-6} mol kg/(s)(kg de catalizador)]
comparado con la velocidad de 0.02 de la Tabla 9-1

Los resultados para los otros grupos de datos muestran una concordancia similar, lo que indica que la Ec. (K) representa bastante bien los datos de velocidad.

9-5 Ecuaciones de velocidad redox

En algunos casos es útil formular ecuaciones de velocidad a partir del comportamiento conocido de los catalizadores para un cierto tipo de reacciones. Uno de los ejemplos es la oxidación sobre óxidos metálicos. Hace tiempo que se ha demostrado*" que al hacer fluir la sustancia que se desea oxidar, sin aire ni oxígeno, sobre el catalizador apropiado, se obtiene algo del producto oxidado y se extrae oxígeno del óxido metálico. El catalizador puede reactivarse exponiéndolo a la acción de oxígeno o aire. Este proceso de dos etapas, por medio del cual la sustancia que se oxida reduce al catalizador, que posteriormente se **reoxida,** se conoce con el nombre de mecanismo **redox.** Conduce a ecuaciones de velocidad de la misma forma general que las basadas en el método de Langmuir-Hinshelwood y, de hecho, la formulación de las velocidades tiene las mismas suposiciones como punto de partida. De acuerdo con el concepto de Langmuir, la velocidad de oxidación de un componente es proporcional a su concentración C en el fluido y a la concentración $\bar{C}_O$ de los centros oxidados del catalizador. De esta forma,

$$r = k_1 C \bar{C}_O \qquad (9\text{-}29)$$

[25] Puede encontrarse un resumen **bibliográfico** de las oxidaciones catalíticas con muchas referencias en A. Capelli, "Chemical Reaction Engineering Reviews", Adv. *Chem. Ser.* 148, **Pág.** 212, Amer. Chem. **Soc.,** Washington, D.C. (1975).

Supóngase que la velocidad r_0 de reoxidación de la superficie catalítica es directamente proporcional a la concentración de oxígeno C_{O_2} en el fluido y a la concentración de los centros no oxidados. Esta última será $\bar{C}_M - \bar{C}_O$, suponiendo que el grado de adsorción de las otras sustancias aparte del oxígeno es pequeño.

$$r_0 = k_2 C_{O_2}(\bar{C}_M - \bar{C}_O) \tag{9-30}$$

Para una condición de estado estacionario del catalizador y suponiendo que se requiere un mol de oxígeno para la oxidación, las dos velocidades pueden igualarse entre sí para obtener

$$\bar{C}_O = \frac{(k_2 \bar{C}_M) C_{O_2}}{k_1 C + k_2 C_{O_2}} \tag{9-31}$$

Sustituyendo esta expresión de $\bar{C}_O$ en la Ec. (9-29) se obtiene la velocidad de oxidación:

$$r = \frac{(k_1 k_2 \bar{C}_M) C_{O_2} C}{k_1 C + k_2 C_{O_2}} = \frac{k C_{O_2} C}{k_1 C + k_2 C_{O_2}} \tag{9-32}$$

Se ha desarrollado[26] una forma más general de la Ec. (9-32), en la que la velocidad de reoxidación es proporcional a cualquier potencia de la concentración de oxígeno[27] y a cualquier número de moles de oxígeno necesarias para la oxidación. La Ec. (9-32) sugiere que la velocidad es de primer orden con respecto a la sustancia que se desea oxidar a concentraciones bajas (cuando $k_1 C$ en el denominador es mucho menor que $k_2 C_{O_2}$), y de orden cero a concentraciones altas. El Ej. 9-3 ilustra una oxidación catalítica en fase líquida.

Ejemplo 9-3. Se han medido velocidades de reacción para la oxidación en fase líquida de soluciones acuosas diluidas de ácido acético en agua, a 68 atm de presión total y temperaturas de 250 °C a 280 °C, en un reactor catalítico diferencial de lecho empacado.[28] El oxígeno se predisolvió en la solución de ácido acético y agua para que sólo fluyera una fase líquida sobre el lecho de partículas catalíticas (no hay fase gaseosa presente). La reacción de oxidación es

$$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

El catalizador consiste de óxidos de Mn, Co y La sobre un portador de aluminato de zinc. Se estudiaron tres tamaños de partículas catalíticas. Los diámetros esféricos equivalentes fueron: d_p = 0.038 cm, d_p = *0.054* cm y d_p = 0.18 cm.

---

[26] Por ejemplo, si el oxígeno se disociara al adsorberse, r_0 seria proporcional a $C_{O_2}^{1/2}$ (véase la nota al pie de la Pág. 422).

[27] P. Mars y D. W. van Krevelan, *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.*, **3**, 41 (1949). fueron de los primeros investigadores que cuantificaron el mecanismo redox. Desarrollaron expresiones más generales que la Ec. *(9-32).*

[28] Janez Levec y J. M. Smith, *AIChE J., 22, 159 (1976).*

Se midió el efecto de la concentración de oxígeno sobre la velocidad total a 260 °C, para d_p = 0.054 cm y una concentración promedio de ácido acético, C_{HA} = 33.3 x 10^{-7} mol g/cm^3. Las velocidades de oxidación [mol g/(s)(g catalizador)], expresadas como velocidad (r,. de producción de bióxido de carbono, son como sigue:

Concentración promedio de oxígeno, C_{O_2}, mol g/cm^3	(r_{CO_2}/C_{HA}), cm^3/(g)(s)
1.23 x 10^{-7}	2.70 x 10^{-2}
3.68 x 10^{-7}	4.29 x 10^{-2}
5.69 x 10^{-7}	5.19 x 10^{-2}
8.70 x 10^{-7}	6.30 x 10^{-2}

El efecto de la concentración de ácido acético sobre la velocidad total se midió a tres temperaturas con una concentración constante de alimentación de oxígeno de 10.4 x 10^{-7} mol g/cm^3. Los datos para el tamaño de partícula d_p = ***0.054*** cm son:

$1/C_{HA}$ cm^3/mol g	$(C_{O_2}^{1/2}/r_{CO_2})$, (g)(s)/(mol)$^{1/2}$(cm)$^{1.5}$		
	260°C	270°C	280°C
1.21 x 10^5	3.48 x 10^3	2.47 x 10^3	1.90 x 10^3
3.10 x 10^5	4.70 x 10^3	3.30 x 10^3	2.55 x 10^3
6.30 x 10^5	6.00 x 10”	4.05 x 10’	3.00 x 10^3
13.0 x 10^5	10.2 x 10’	5.75 x 10^3	4.40 x 10^3

Las concentraciones de fase líquida de las dos tablas anteriores corresponden a valores promedio en un reactor ***diferencial.***

Finalmente, se midieron velocidades totales para los tres tamaños de partícula en un intervalo de temperaturas a concentraciones de alimentación constantes de ácido acético y oxígeno de 33.3 x 10^{-7} mol g/cm^3 y 10.4 x 10^{-7} mol g/cm^3, respectivamente. Los datos son como sigue:

1000/T (K)$^{-1}$	$r_{CO_2} \times 10^7$, g mol/(g)(s)		
	d_p = 0.038 cm	d_p = 0.054 cm	d_p = 0.18 cm
1.807	3.50	3.55	2.10
......	.....	3.45	.....
1.842	2.50	2.60	1.70
1.876	.....	2.00	1.40
1.912	.....	1.42	1.13

Algunas corridas preliminares a temperatura (280 “C) y concentración de alimentación constantes, demostraron que la velocidad de flujo de líquido a través del reactor no afecta a la velocidad de reacción, r_{CO_2}. La porosidad de las partículas catalíticas era 0.55. Para todas las corridas, el reactor operó isotérmi-

camente. Obtenga una ecuación para la velocidad ***intrínseca*** (esto es, la velocidad sin resistencia a la difusión) de la reacción de oxidación. Obtenga valores numéricos para las constantes de la ecuación a cada temperatura.

SOLUCIÓN: Las velocidades experimentales son valores totales. Antes de poder desarrollar una ecuación para la velocidad intrínseca en un centro catalítico, es necesario considerar la importancia potencial de los efectos de difusión externos e internos (intragranular). El hecho de que la velocidad de flujo liquido no afecta a los resultados, indica que la transferencia externa de masa no está afectando a la velocidad de reacción. Esto se debe a que la velocidad líquida afecta al coeficiente de transferencia de masa del fluido a la partícula y modifica la concentración de los reactantes en la superficie externa de la partícula catalítica (véase el Cap. 10). Los datos de la tercera tabla del enunciado del problema muestran que la velocidad es independiente del tamaño de partícula cuando $d_p = 0.054$ cm o menos, pero que disminuye con partículas mas grandes. Esto significa que la difusión intragranular no afecta a la velocidad para $d_p = 0.054$ cm. El tamaño de las partículas es una variable muy pertinente para usarse en el análisis de los efectos de difusión intragranular, pues la longitud de la trayectoria de difusión esta determinada por d_p (véase el Ej. 11. 10). De acuerdo con esto, las velocidades totales para $d_p = 0.054$ cm pueden considerarse como velocidades intrínsecas correspondientes a valores de concentraciones del fluido global.[29]

El siguiente paso consiste en proponer diversas ecuaciones de velocidad para analizar si representan correctamente los efectos de las concentraciones de oxígeno y ácido acético, tal como lo expresan los datos de las dos primeras tablas. El orden de la reacción con respecto al oxígeno es de aproximadamente un medio, como se aprecia al graficar r_{CO_2} en función de $C_{O_2}^{1/2}$ usando los valores de la primera tabla (que corresponden a una concentración constante de ácido acético). El orden de un medio corresponde a la gráfica de la Fig. 9-2. A concentraciones constantes de oxígeno, existe una relación lineal entre $(C_{O_2})^{1/2}/r_{CO_2}$ y $1/C_{HA}$. Esto resulta evidente en la línea recta que se obtiene cuando se grafican los datos de la segunda tabla con estas coordenadas, tal como lo muestra la Fig. 9-3. La ecuación para las líneas rectas de la Fig. 9-3 corresponde a la forma

$$\frac{(C_{O_2})^{1/2}}{r_{CO_2}} = a\left(\frac{1}{C_{HA}}\right) + b \qquad \text{(A)}$$

que puede resolverse en términos de la velocidad para obtener

$$r_{CO_2} = \frac{(1/a)C_{O_2}^{1/2} C_{HA}}{1 + (b/a)C_{HA}} = \frac{k_A C_{O_2}^{1/2} C_{HA}}{1 + k_B C_{HA}} \qquad \text{(B)}$$

donde k_A y k_B son funciones de la temperatura. Los valores de k_A y k_B pueden determinarse con la pendiente $(a = 1/k_A)$ y la intercepción $(b = ak_B)$ de las líneas de la Fig. 9-3. Los resultados a cada temperatura son:

[29] En el Cap. 11 se estudian en detalle los efectos de transporte intragranular.

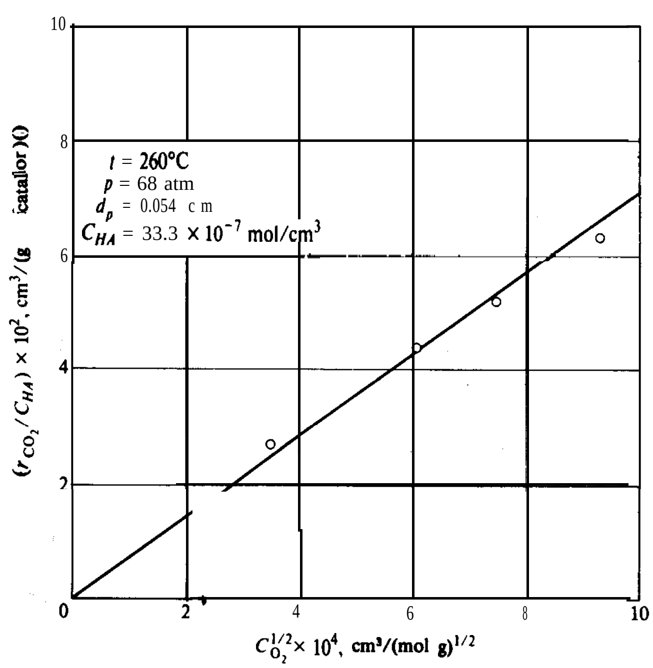


Fig. 9-2 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de oxidación catalítica de ácido acético acuoso.

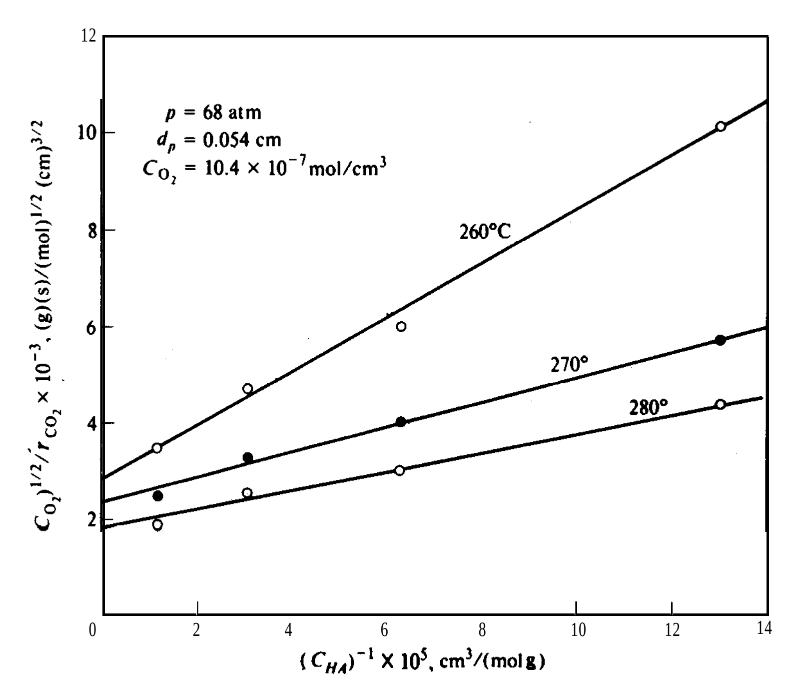


Fig. 93 Efecto de la concentración de ácido acético sobre la velocidad de oxidación catalítica de ácido acético acuoso.

t °C	k_A $cm^{4.5}/(mol)^{1/2}(g)(s)$	k_B $cm^3/(g\ mol)$
260	1.9×10^2	5.2×10^5
270	3.2×10^2	7.1×10^5
280	5.4×10^2	9.8×10^5

Hasta ahora no hemos obtenido conclusiones relativas al mecanismo de la reacción y, en realidad, muy poco se puede decir cuando sólo se consideran los datos de velocidad. Lo que hemos hecho es establecer que la Ec. (B) correlaciona bien los datos experimentales. Si deseamos especular, podemos seleccionar un mecanismo (probablemente varios) que conduzca a la Ec. (B). Utilizaremos aquí este enfoque como ilustración del mecanismo **redox** de la oxidación. Como punto de partida, supóngase que la reacción se verifica por medio de la siguiente serie de etapas elementales:

1. Adsorción reversible del oxígeno por medio de un mecanismo de disociación que forma un centro oxidado en la superficie del catalizador.
2. Reacción de este centro oxidado con el ácido acético de la fase líquida para formar un complejo *HA-O.*
3. Descomposición del $HA\cdot O$ en productos intermedios, de acuerdo a la constante de velocidad k_3.
4. Continuación de la reacción con más oxígeno para formar CO_2 y H_2O, mediante etapas que son intrínsecamente rápidas con respecto a 1 y 3.

De acuerdo con este mecanismo, las reacciones individuales son:

$$\tfrac{1}{2}O_2(aq) + X \overset{k_1}{\rightleftarrows} O\cdot X \tag{C}$$

$$O\cdot X + HA(aq) \overset{k_2}{\rightarrow} HA\cdot O + X \tag{D}$$

$$HA\cdot O \overset{k_3}{\rightarrow} \text{intermediarios} + O_2 \overset{\text{rápida}}{\rightarrow} CO_2 + H_2O \tag{E}$$

donde X se refiere al centro catalítico reducido. En estado estable, se puede suponer que es posible aplicar la hipótesis de estado estacionario (Sec. 2-4) a los complejos $O\cdot X$ y $HA\cdot O$. Entonces,

$$\frac{d\bar{C}_{O\cdot X}}{dt} = 0 = k_1 C_{O_2}^{1/2}\bar{C}_X - k_1'\bar{C}_{O\cdot X} - k_2\bar{C}_{O\cdot X}C_{HA} \tag{F}$$

$$\frac{d\bar{C}_{HA\cdot O}}{dt} = 0 = k_2\bar{C}_{O\cdot X}C_{HA} - k_3\bar{C}_{HA\cdot O} \tag{G}$$

Las Ecs. (F) y (G) pueden resolverse en términos de $C_{O\cdot X}$ y $C_{HA\cdot O}$ para obtener

$$\bar{C}_{O \cdot X} = \frac{k_1 \; C_{O_2} \bar{C}_X}{k_1' + K_2 C_{HA}} \tag{H}$$

$$\bar{C}_{HA \cdot O} = \frac{k_1 k_2 C_{O_2}^{1/2} C_{HA} \bar{C}_X}{k_3(k_1' + k_2 C_{HA})} \tag{I}$$

Entonces, la velocidad de formación del CO_2 está dada por la reacción (E):

$$r_{CO_2} = k_3 \bar{C}_{HA \cdot O} = \frac{(k_1 k_2 \bar{C}_X) C_{HA} C_{O_2}^{1/2}}{k_1' + k_2 C_{HA}}$$

$$= \frac{(k_1 k_2 \bar{C}_X / k_1') C_{O_2}^{1/2} C_{HA}}{1 + (k_2/k_1) C_{HA}} \tag{J}$$

Para las concentraciones tan bajas de oxígeno y ácido acético en estas soluciones acuosas diluidas, la fracción de superficie cubierta por el complejo $X \cdot O$ puede ser bastante baja. Entonces, $\bar{C}_X$ en la Ec. (J) sería casi constante y el resultado es una expresión de velocidad que concuerda con los datos experimentales, Ec. (B).

9-6 Cinética de la desactivación catalítica

En la Sec. 8-8 se mencionó que la pérdida de actividad catalítica con el transcurso del tiempo es un hecho bastante frecuente en los reactores comerciales. En realidad, la necesidad de tomar en cuenta la desactivación en el *diseño* de un reactor no es tan importante como podría parecer. Esto se debe a que 1) si un catalizador pierde actividad con rapidez y no puede regenerarse *in situ*, probablemente no es de uso económico, y 2) si se puede regenerar, el proceso puede llevarse a cabo de forma continua (como en el caso de un reactor de lecho fluidificado con unidad regeneradora), por lo que el reactor opera con una actividad intermedia constante. Sin embargo, en algunos casos, la pérdida de actividad es gradual, por lo que también es posible operar económicamente durante un cierto periodo de tiempo. Además, algunas veces se usan reactores duales con el catalizador de una de las unidades en proceso de regeneración (in situ), mientras el otro opera con la reacción deseada. En estos casos, es importante conocer cómo cambia la conversión de la reacción deseada con el tiempo de operación. Para determinar esto se debe contar con una descripción cuantitativa del efecto de la desactivación sobre las velocidades. Consideraremos el efecto sobre la velocidad intrínseca en un centro catalítico, ignorando los efectos de transporte listados en el Cap. 7. Después, en la Sec. 11-13, se estudia el efecto de la desactivación sobre la velocidad *total*.

La formulación de mecanismos para explicar las velocidades de envenenamiento y el efecto sobre la reacción deseada (o principal) puede resultar tan difícil como el establecimiento del mecanismo de la propia reacción principal. Por tanto, existen razones muy poderosas para adoptar el procedimiento de ecuaciones de velocidad a base de la ley exponencial empírica al estudiar la desactivación. Este procedimiento

ha sido desarrollado por Levenspiel[30] para diversos tipos de reacciones de desactivación.

Ilustraremos cómo determinar la velocidad en función del tiempo para un caso simple en el que se supone que la desactivación ocurre por bloqueo de los centros activos, suponiendo que la velocidad de la reacción principal es directamente proporcional a los centros no bloqueados.[31] Se establece que q representa la concentración de los centros bloqueados (o la concentración de veneno en el catalizador) en cualquier momento, y que q_0 es la concentración máxima, correspondiente a un catalizador completamente desactivado. Entonces, si la reacción principal es

$$A \rightarrow B \tag{9-33}$$

su velocidad será proporcional a la fracción de centros no envenenados, esto es, a $1 - q/q_0$:

$$\mathbf{r}_B = kC_A\left(1 - \frac{q}{q_0}\right) = kC_A(1 - \phi) \tag{9-34}$$

donde ϕ representa la fracción, q/q_0, de centros envenenados.

La velocidad de la reacción de envenenamiento determina cómo varía ϕ con el tiempo. Si los centros están bloqueados por un producto, C, formado por la reacción de B, el proceso se denomina envenenamiento en *serie* y la reacción de desactivación se escribe como

$$B \rightarrow C(s) \tag{9-35}$$

Su velocidad será proporcional a la concentración de B y a la fracción de centros no envenenados, es decir,

$$\mathbf{r}_c = \frac{dq}{dt} = \frac{q_0\, d\phi}{dt} = k_{B,\,p}C_B(1 - \phi) \tag{9-36}$$

La deposición de carbón en el cracking de hidrocarburos, en la que algunos de los productos primarios siguen reaccionando con el. hidrógeno y el coque, es un ejemplo de una desactivación en serie.

Supóngase que el veneno es una impureza en la corriente de alimentación. El veneno se depositará independientemente de la reacción principal de acuerdo a la reacción:

$$P \rightarrow C(s) \tag{9-37}$$

Si la reacción de desactivación (o adsorción) sólo se verifica en los centros activos, su velocidad está dada por

---

[30] 0. Levenspiel, *J Catal.*, 25, 265 (1972).

[31] Este caso ha sido considerado por S. Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12,384 (1966). El tratamiento de Levenspiel es más general, pues toma en cuenta otros procesos de primer orden.

$$\mathbf{r}_c = \frac{q_0\, d\phi}{dt} = k_p C_p(1-\phi) \tag{9-38}$$

donde C_p es la concentración del veneno. A esto se le llama envenenamiento ***independiente.***

Existe un tercer tipo, o desactivación ***paralela,*** que ocurre cuando A puede reaccionar de dos maneras: 1) para depositar C en los centros, y 2) para formar el producto B deseado por medio de la Ec. (9-33). La reacción de envenenamiento y su velocidad pueden escribirse como

$$A \rightarrow C(s) \tag{9-39}$$

$$\mathbf{r}_c = q_0 \frac{d\phi}{dt} = k_{A,p} C_A(1-\phi) \tag{9-40}$$

Cualquiera que sea el tipo de envenenamiento, la velocidad de producción de B en función del tiempo se obtiene integrando las Ecs. (9-36), (9-38) o (9-40) y combinando el resultado con la Ec. (9-34). Esto se hace fácilmente cuando la concentración en las Ecs. (9-36), (9-38) y (9-40) es constante. Podemos concluir que, si se miden las velocidades en función del tiempo, manteniendo constante la concentración apropiada, es posible obtener una expresión adecuada para predecir los efectos de la desactivación.

Por ejemplo, si se sospecha que existe envenenamiento ***independiente,*** se puede integrar la Ec. (9-38) para una concentración fija de veneno C_p y obtener

$$\int_0^{\phi} \frac{d\phi}{1-\phi} = \left(\frac{k_p}{q_0} C_p\right) \int_0^t dt$$

o bien,

$$1-\phi = \exp\left[-\left(\frac{k_p}{q_0} C_p\right) t\right] \tag{9-41}$$

Con este resultado para $1-\phi$, la velocidad de la reacción principal, Ec. (9-34), es

$$\mathbf{r}_B = kC_A \exp\left[-\left(\frac{k_p}{q_0} C_p\right) t\right] \tag{9-42}$$

Supóngase que se mide $\mathbf{r}_B$ experimentalmente con la misma alimentación (para que C_p permanezca constante) pero a diferentes concentraciones de reactante. Si los resultados muestran una relación de primer orden con C_A y una disminución exponencial con el tiempo, el envenenamiento independiente es una posibilidad muy factible. Si las mediciones se llevan a cabo con concentraciones de reactante constantes, se obtendría de todas formas una disminución exponencial con el tiempo, tanto para un envenenamiento independiente como para uno paralelo. De esta forma, la integración de la Ec. (9-40) con C_A constante y su sustitución en la Ec. (9-34) nos da

$$r_B = kC_A \exp\left[-\left(\frac{k_{A,p}}{q_0}C_A t\right)\right] = a_1 \exp[-a_2 t] \quad \text{(para } C_A \text{ constante')} \quad (9\text{-}43)$$

donde a_1 y a_2 son constantes. Por tanto, se requieren experimentos a diferentes concentraciones de reactante para diferenciar entre el envenenamiento independiente y el paralelo. Se pueden desarrollar ecuaciones de velocidad para cualquier tipo de envenenamiento, para compararlas con los datos experimentales de velocidad (véase el Prob. 9-12).

PROBLEMAS

9-1. Se ha propuesto[32] que la hidrocloración catalítica del acetileno en fase gaseosa se verifica mediante las siguientes etapas:

1. Adsorción de HCl
2. Reacción superficial entre el HCl adsorbido y el acetileno en fase gaseosa, para producir cloruro de vinilo adsorbido que se desorbe en la fase gaseosa.

Diversos estudios experimentales preliminares indican que las resistencias difusionales externas e internas son despreciables. Además, la constante de equilibrio para la reacción homogénea es muy grande.

Se mide la velocidad de reacción por gramo de catalizador con presiones totales variables, pero una composición de reactantes constante. Los resultados muestran una relación lineal entre $\mathbf{r}$ y p_t incluso para presiones muy cercanas a cero. ¿Qué conclusiones se pueden establecer con respecto a la etapa controladora de la reacción?

9-2. Se estudian experimentalmente dos reacciones catalíticas gas-sólido, (1) y (2), en reactores de lecho fijo. Las velocidades de reacción por unidad de masa de catalizador, a composición y presión total constantes, corresponden a las variaciones con respecto a la velocidad de masa y la temperatura que se muestran en la Fig. 9-4. La superficie interior de los poros en los dos casos es completamente efectiva. ¿Qué sugieren los resultados con respecto a las dos reacciones?

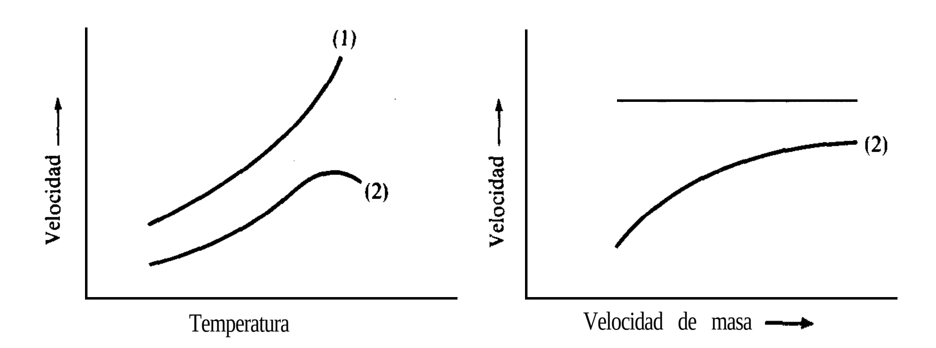


Fig. 9-4 Velocidad en función de la temperatura y la velocidad de masa.

[32] S. Shankar, Tesis de Doctorado, Monash University, Australia, 1976.

9-3. En un estudio de la cinética de dos diferentes reacciones catalíticas gas-sólido, se encuentra que las resistencias difusionales son despreciables. También que las reacciones son irreversibles. Como una ayuda para establecer el mecanismo de la reacción, se mide la velocidad a composición constante con un intervalo de temperaturas bastante amplio. Para la primera reacción, (1), la velocidad aumenta exponencialmente en la totalidad del intervalo de temperaturas. Para la segunda reacción, (2), la velocidad aumenta y después disminuye a medida que se eleva la temperatura. ¿Qué significa esta información con respecto a la etapa que controla en cada una de las reacciones?

9-4. Una reacción de isomerización tiene la forma simple $A \rightarrow B$. Suponiendo que las condiciones de operación y la condición del catalizador son tales, que las etapas de difusión externa e interna tienen gradientes de presión despreciables, proponga ecuaciones de velocidad para los siguientes casos:

(*a*) La adsorción de A en el catalizador es la etapa que controla.
(b) La interacción superficial entre el A adsorbido y un centro adyacente vacio, es el paso controlante.
(c) La desorción de B de la superficie es la etapa que controla.

En todos los casos, el mecanismo es: adsorción de A, reacción en la superficie para formar B adsorbido, y desorción de B en la fase gaseosa. Trace una gráfica de la velocidad de la reacción (por unidad de masa de catalizador) en función de la presión total (0 composición constante) en cada uno de los tres casos anteriores. También, para comparar, incluya una curva de la velocidad de la reacción homogénea, suponiéndola de primer orden. Las curvas deben ser para composición constante.

9-5. Thodos y Stutzmann[33] estudiaron la formación de cloruro de etilo usando óxido de zirconio (sobre gel de sílice) como catalizador en presencia de metano inerte,

$$C_2H_4 + HCl \rightleftharpoons C_2H_5Cl$$

Si la reacción de superficie entre el etileno y el HCl adsorbidos controla la cinética total, obtenga una expresión para la velocidad. Despreciando las resistencias interna y externa al transporte, evalúe las constantes de la ecuación de velocidad a 350 °F con base en los siguientes datos:

Moles $r \times 10^4$, lb/(h)(lb catalizador)	Presiones parciales, atm			
	CH,	C_2H_4	HCl	C_2H_5Cl
2.71	7.005	0.300	0.370	0.149
2.63	7.090	0.416	0.215	0.102
2.44	7.001	0.343	0.289	0.181
2.58	9.889	0.511	0.489	0.334
2.69	10.169	0.420	0.460	0.175

La constante de equilibrio de la reacción total a 350 °F es 35.

9-6. Potter y Baron[34] estudiaron la reacción

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

[33] G. Thodos y L. F. Stutzmann, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 413 (1958).
[34] C. Potter y S. Baron, *Chem. Eng. Progr.*, 47, 473 (1951).

a presión atmosférica, usando como catalizador carbón activado. Los estudios preliminares mostraron que la velocidad de la reacción no depende de la velocidad de masa de los gases a través del reactor. El **análisis** de los datos de velocidad indicó que la reacción tiene lugar por la adsorción del Cl, y del CO en la superficie del catalizador y una reacción de superficie entre los complejos adsorbidos. Se supone que la reacción de superficie, mas bien que la adsorción o la **desorción,** es la que controla la velocidad total de la reacción. Ademas, las mediciones preliminares de adsorción indican que el cloro y el fósgeno se adsorbían **fácilmente** en el catalizador, no así el monóxido de carbono. Por tanto, la constante de equilibrio de adsorción del **monóxido** de carbono, aun cuando no es cero, se consideró despreciable con respecto a la del Cl, y del $COCl_2$.

(*a*) Con base en esta información desarrolle una expresión para la velocidad de la reacción en términos de las presiones parciales en la corriente global de fase gaseosa. La reacción es irreversible. (*b*) Determine los mejores valores para las constantes de equilibrio de adsorción para el Cl_2 y el $COCl_2$ y el producto $\bar{C}_m k_s K_{CO}$, a partir de los siguientes datos experimentales, para los cuales la temperatura fue 30.6 °C, el **tamaño** del catalizador 6 a 8 mallas y

$\bar{C}_m$ = concentración total de centros activos, en moles por gramo de catalizador
k_s = constante específica de la velocidad de la reacción de superficie
K_{CO} = constante de equilibrio de adsorción del CO.

r, moles g/(h)(g catalizador)	Presión parcial, atm		
	CO	Cl_2	$COCl_2$
0.00414	0.406	0.352	0.226
0.00440	0.396	0.363	0.231
0.00241	0.310	0.320	0.356
0.00245	0.287	0.333	0.376
0.00157	0.253	0.218	0.522
0.00390	0.610	0.113	0.231
0.00200	0.179	0.608	0.206

Suponga que las partículas catalíticas de **6-8** mallas son suficientemente **pequeñas** como para que la superficie de los poros sea efectiva en su totalidad.

9-7. Potter y Baron hicieron también mediciones a otras temperaturas, y sus resultados a 42.1, 52.5 y 64.0 °C se muestran a continuación. Supóngase que las constantes de equilibrio de adsorción y la constante de velocidad k_s, corresponden a una ecuación de la forma $y = ae^{-b/R_gT}$, donde a y b son constantes y y es K_{Cl_2}, K_{COCl_2}, o $\bar{C}_m k_s K_{CO}$.

T, °C	r x 10³, moles g/(h)(g catalizador)	Presión parcial, atm		
		co	Cl,	$COCl_2$
42.7	4.83	0.206	0.578	0.219
42.7	10.73	0.569	0.194	0.226
42.7	1.34	0.128	0.128	0.845
42.7	9.18	0.397	0.370	0.209
42.7	9.10	0.394	0.373	0.213
52.5	14.28	0.380	0.386	0.234
52.5	15.46	0.410	0.380	0.210

T, °C	$r \times 10^3$, moles g/(h) (g catalizador)	Presión parcial, atm		
		CO	Cl_2	$COCl_2$
52.5	6.00	0.139	0.142	0.118
52.5	3.68	0.218	0.122	0.660
64.0	25.14	0.412	0.372	0.216
64.0	24.46	0.392	0.374	0.234
64.0	13.78	0.185	0.697	0.118
64.0	8.29	0.264	0.131	0.605

Determine los valores de a y b para cada caso.

9-8. Remicker y Gates[35], investigaron la reacción en fase líquida entre el fenol y la acetona para producir bisfenol A y agua a 364 K. El catalizador era un copolímero de estireno sulfonado-divinilbenceno. La reacción es

$$2C_6H_5OH + (CH_3)_2CO \rightarrow (OH)C_6H_4 - C(CH_3)_2 - C_6H_4OH + H_2O$$

Obtenga una ecuación de velocidad basada en las siguientes etapas elementales (A = acetona, $-SO_3H$ = grupo activo del polímero, P = fenol, I = alcohol terciario intermedio):

(a) Adsorción reversible de acetona.
(b) Reacción reversible de la acetona adsorbida con fenol (no adsorbido), para producir el intermediario adsorbido de alcohol terciario.
(c) Reacción superficial irreversible entre el fenol adsorbido y el alcohol terciario adsorbido, para producir agua adsorbida y bisfenol A (no adsorbido).

Suponga que la etapa que controla es la (c). Este mecanismo es una aproximación del desarrollo más preciso de Reinicker y Gates.

9-9. El proceso Deacon para producir cloro se basa en la reacción catalítica de fase gaseosa

$$HCl + \tfrac{1}{4}O_2 \rightleftarrows \tfrac{1}{2}Cl_2 + \tfrac{1}{2}H_2O$$

Furusaki[36] estudió la cinética de esta reacción reversible, con un catalizador de $CuCl_2$, KCl, $SnCl_2$ sobre sílice en diferentes reactores diferenciales e integrales. La velocidad de desaparición del HCl se correlaciona por medio de la ecuación:

$$r = \frac{k[C_{HCl}C_{O_2}^{1/4} - (1/K)C_{Cl_2}^{1/2}C_{H_2O}^{1/2}]}{[1 + K_1 C_{HCl} + K_2 C_{Cl_2}]^2}$$

(*a*) Describa una serie de etapas fundamentales de adsorción y reacción superficial que produzca esta expresión de velocidad.
(*b*) Los datos de velocidad a 350 °C, obtenidos en el reactor diferencial con una alimentación de HCl y aire (sin Cl_2 o H_2O) son como sigue:

[35] *AIChE J.*, *20*, 933 (1974).
[36] Shintaro Furusaki, *AIChE J.*, 19, 1009 (1973).

Velocidad x 10^6 mg/(g catalizador)(s)	C_{HCl} x 10^6 mol mg/cm^3
10.5	0.24
11.2	0.27
10.3	0.33
13.5	0.44
12.8	0.45
15.2	0.68
15.3	0.74
15.7	0.89

Con base en estos datos, evalúe tantas constantes k, K_1 y K_2 como le sea posible.

9-10. Los datos de velocidad intrínseca de la hidrogenólisis de etano[37]

$$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$$

sobre catalizadores metálicos (como Ni, Co), obedecen la ecuación empírica

$$r = kC^{a}_{C_2H_6}C^{b}_{H_2}$$

Los parámetros k, a y b dependen del catalizador. Supóngase que el mecanismo es:

1. Adsorción reversible de C_2H_6 sobre un centro catalítico:

$$C_2H_6 + 2X \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C_2H_5\cdot X + H\cdot X$$

2. Extracción de hidrógeno

$$C_2H_5\cdot X + H\cdot X \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C_2H_x\cdot X + nH_2 + X$$

3. Reacción del H_2 para romper el enlace C — C

$$X + C_2H_x\cdot X + H_2 \xrightarrow{k_3} CH_y\cdot X + CH\cdot X$$

4. Reacción posterior del H_2 para producir CH,

$$CH_y\cdot X + CH\cdot X + nH_2 \rightarrow 2CH_4$$

A. Obtenga una ecuación de velocidad a partir del mecanismo postulado, suponiendo que la velocidad está controlada por la etapa 3 (que es irreversible) y que se puede aplicar la hipótesis del estado estacionario para obtener la concentración de C_2H_6 adsorbido.

B. ¿Será la ecuación empírica una buena aproximación para el resultado obtenido en A?

9-11. Los datos de oxidación de soluciones acuosas de ácido fórmico con oxígeno disuelto sobre un catalizador comercial de CuO-ZnO a 200 — 240 °C, sugieren[38] una relación de pri-

[37] J. H. Sinfelt, *Cat, Rev., 3, 175 (1970).*

[38] G. Baldi, S. Coto, C.-K. Chow y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Proc., Design Deveíop., 13,447* (1974).

mer orden tanto para el oxígeno molecular como para el acido **fórmico.** Los datos preliminares muestran que el catalizador puede reducirse en presencia de acido fórmico en solución, que no contiene oxígeno, para después reoxidarse con el oxígeno **añadido** a la **solución** que **fluye** sobre el lecho catalítico. Por tanto, parece tratarse de un mecanismo **redox.**

A. Sugiera un mecanismo y registre las suposiciones necesarias para explicar los datos experimentales (esto es, los efectos de primer orden del oxígeno y el **ácido** fórmico).

B. Algunos de los valores medios a 225 °C son como sigue:

C_{O_2} x 10' mol g/cm³	(Velocidad/&) cm³/(g)(min)
2.5	3.2
6.0	6.3
1.2	7.4
10.0	10.6

(C_{AF} = 28.7 x 10^{-7} mol g/cm³)

AF = **ácido** fórmico

C_{FA} x 10' mol g/cm³	Velocidad/C_{O_2} cm³/(g)(min)
12	14
18	20
20	20
23	23
30	32
63	74
96	110

[C_{O_2} = 10 x 10^{-7} mol g/cm³]

Para C_{O_2} = 10.9 x 10^{-7} y C_{AF} = 28.7 x 10^{-7} mol g/cm³, los datos para el efecto de la temperatura sobre la velocidad son:

t, °C	240	232	225	215	208
(Velocidad) x 10^5 cm⁶/(mol g)(g)(s)	5.7	3.9	1.8	0.88	0.53

Con esta información, determine las constantes k_0 y *E* en la siguiente expresión de constante de velocidad de segundo orden:

$$k_2 = k_0 \exp(-E/R_A T)$$

9-12. Obtenga una **expresión** para la velocidad en función del tiempo para las reacciones principal y de envenenamiento, ambas de primer orden, en un reactor de suspensión. El reactor opera por lotes tanto para las partículas catalíticas sólidas como para la mezcla líquida reaccionante. La desactivación ocurre por bloqueo de los centros activos con el veneno C, que se produce del reactante *A*, en ***paralelo*** con la formación del producto deseado ***B.*** (La resolución se simplifica dividiendo las ecuaciones de velocidad de formación de *B* y C para eliminar el tiempo como variable. Nótese que en un reactor por lotes, el tiempo de desactivación es igual al tiempo de reacción.)

9-13. Reconsidere el Prob. 9-12 para un envenenamiento en ***serie*** en el que las reacciones son:

$$A \rightarrow B \rightarrow C \quad \text{(veneno)}$$

Suponga en este caso que la velocidad de producción de C es mucho menor que la velocidad de formación de *B* a partir de *A* (envenenamiento lento). Esto significa que la concentración de *B* es igual a la concentración inicial de *A* menos la concentración de *A* en cualquier momento.

10

PROCESOS DE TRANSPORTE EXTERNO EN REACCIONES HETEROGENEAS

Independientemente de qué tan activa sea una partícula catalítica, sólo puede ser efectiva si los reactantes pueden llegar a dicha superficie. La transferencia de **reactante** del fluido global a la superficie externa de la partícula catalítica requiere de una fuerza impulsora, que es en este caso la diferencia de concentraciones. El que esta diferencia de concentraciones entre el fluido global y la superficie de la partícula sea significativa o despreciable, depende de las características de la velocidad ***en el*** fluido cercano a la superficie, de las propiedades físicas del fluido, y de la velocidad intrínseca de la reacción química en el catalizador; esto es, depende del coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie, y de la constante de velocidad para la reacción catalítica. En cualquier caso, la concentración de reactante en la superficie catalítica es inferior a la que prevalece en el fluido global. Por tanto, la velocidad observada, esto es, la velocidad ***total,*** es más baja que la correspondiente a la concentración de reactantes en el fluido ***global.***

El mismo tipo de razonamiento sugiere que existirá una diferencia de temperatura entre el fluido global y la superficie del catalizador. Su magnitud dependerá del coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y la superficie catalítica, de la constante de velocidad de reacción y del calor de reacción. Si la reacción es endotérmica, la temperatura de la superficie del catalizador sera inferior a la del fluido global (Fig. lo-l), y la velocidad que se observe será menor que la correspondiente a la temperatura del fluido global; las resistencias a las transferencias de masa y de energía se complementan entre sí. Si la reacción es exotérmica, la temperatura de la superficie del catalizador será superior a la del fluido global. Por tanto, la velocidad total puede ser mayor o menor que la que corresponde a las condiciones del fluido global; aumenta cuando la temperatura se eleva, y disminuye cuando se reduce la concentración de reactantes.

Nuestro objetivo en este capítulo consiste en estudiar cuantitativamente la forma en que estos procesos afectan a la velocidad, la cual es la velocidad que necesitamos para **diseñar** reactores heterogtneos. A estos procesos se les llama ***externos*** para

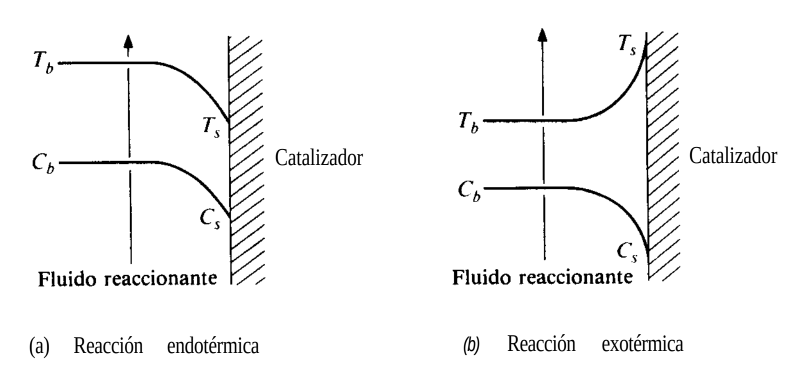


Fig. **10-1** Perfiles externos de concentración y temperatura para reacciones catalíticas fluido-sólido.

dar a entender que **están** completamente *separados* de la reacción en la superficie catalítica, aunque en serie con ella. En los catalizadores porosos, tanto la reacción como las transferencias de masa y de calor se verifican en el mismo lugar en el *interior* del gránulo catalítico. El análisis cuantitativo de este tipo de situación exige considerar ***simultáneamente*** las etapas físicas y químicas. En el Cap. ll se estudiará el efecto de estos procesos físicos internos.

Los coeficientes de transferencia de masa y de energía entre un fluido y un catalizador dependen del flujo y de la distribución geométrica del fluido y las partículas catalíticas. En otras palabras, dependen del tipo de reactor. Por ejemplo, estos coeficientes son diferentes en un sistema de lecho fijo, donde el fluido fluye alrededor de partículas estacionarias, y en un lecho fluidificado, en el que las partículas y el fluido **están** en movimiento. En este capítulo se considera primero el caso de lechos fijos y después se estudian los reactores fluidificados y de tres fases (de suspensión y percoladores).

Al **diseñar** un reactor supondremos que se cuenta con una ecuación para la velocidad ***intrínseca***, esto es, la velocidad en términos de concentraciones y temperaturas en la superficie del catalizador. Con respecto a los efectos de transporte externo, el problema consiste en evaluar una velocidad *total* para cualquier conjunto de concentraciones y temperaturas del fluido global. Esto se logra usando las ecuaciones de transferencia de calor y de masa que sirven para evaluar las concentraciones y la temperatura en la superficie catalítica. De esta manera, los valores de C y *Ten* la superficie se usan en la ecuación de velocidad intrínseca para determinar la velocidad total. La otra forma del problema es la interpretación de mediciones de laboratorio para obtener una ecuación de la velocidad intrínseca. En este caso se conoce la velocidad para un conjunto de condiciones globales de concentración y temperatura. Las ecuaciones de transferencia de calor y de masa así obtenidas, se usan para evaluar las concentraciones y temperaturas en la superficie. Entonces, estos valores pueden relacionarse con la velocidad medida para buscar una ecuación de velocidad intrínseca de acuerdo a los métodos del Cap. 9. En los ejemplos de este capítulo se consideran ambos tipos de problemas.

REACTORES DE LECHO FIJO

Los reactores de lecho fijo (o empacado) se refieren a sistemas de dos fases en los que el fluido reaccionante fluye a través de un tubo lleno de partículas o gránulos catalíticos estacionarios. En estos reactores, habrá regiones cerca de la superficie externa de las partículas en las que la velocidad del fluido será muy baja. En estas regiones, que resultan especialmente evidentes cerca de los puntos de contacto entre las partículas, la transferencia de masa y energía entre el fluido global y la superficie del gránulo se produce primordialmente por conducción. A medida que aumente la distancia de la superficie, el mecanismo dominante será la convección. La complejidad de las trayectorias de flujo alrededor de un gránulo individual suspendido en una corriente de fluido es considerable. Cuando esto se combina con interacciones entre los gránulos, tal como sucede en los reactores de lecho fijo, el problema de predecir o correlacionar las velocidades ***locales*** no tiene solución en la actualidad. Por tanto, las velocidades de transporte se definen por lo general en términos de un coeficiente ***promedio*** de transferencia de calor o de masa. Aun cuando los datos experimentales muestran que existen variaciones, se supondrá también que el coeficiente promedio puede aplicarse a ***toda*** la superficie del gránulo. Con estas suposiciones es posible usar un solo valor del coeficiente de transferencia de calor o de masa, para describir las velocidades de transferencia entre el fluido global y la superficie de los gránulos.

El error que se introduce al usar un coeficiente promedio no es tan serio como podría suponerse, pues las correlaciones entre el coeficiente de transferencia de masa, k_m, y el coeficiente de transferencia de calor, h, están basadas en datos experimentales para lechos de partículas (véase la Sec. 10-2). Es decir, los resultados experimentales son, por lo general, para valores promedio de los coeficientes. Por otra parte, Gillespie y cols.[1] han llevado a cabo un interesante estudio de la variación del coeficiente de transmisión de calor con respecto a la posición del gránulo en el lecho y con la localización en la superficie de un gránulo. Los resultados mostraron que los valores de h eran más bajos para las primeras dos capas de gránulos (medidas desde la entrada) que en el resto del lecho. Además, el coeficiente resultaba mayor cerca de la pared del lecho que en la sección central del tubo cilíndrico, debido probablemente a la mayor velocidad que existe a una distancia aproximadamente igual al tamaño de un gránulo desde la pared.[2] Los coeficientes locales también variaban con la posición; los valores más altos se obtuvieron en la superficie perpendicular a la dirección del flujo global en el lecho. Petersen[3] ha descrito la situación de los intentos analíticos para predecir las variaciones locales de h.

En los problemas de diseño de reactores, se supone que se conoce la velocidad en el interior del centro catalítico (Cap. 9). También se cuenta con valores para la temperatura y las concentraciones del fluido global. Con esto se calcula la velocidad total mediante la resolución simultánea de las ecuaciones para la velocidad de reac-

---

[1] B. M. Gillespie, E. D. Grandall y J. J. Carberry, *AIChE J.*, 14 483 (1968).

[2] C. E. Schwartz y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, *45*, 1209 (1953).

[3] E. E. Petersen, "Chemical Reaction Analysis", Págs. 129-164, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965.

ción y transferencia de masa y energía, y en el proceso se eliminan las concentraciones desconocidas en la superficie del gránulo catalítico. Si todas las ecuaciones son lineales con respecto a las concentraciones superficiales y las temperaturas, es posible resolverlas analíticamente, tal como lo ilustran las Ecs. (10-5) y (10-6). Si algunas ecuaciones no son lineales, es necesario resolverlas por medios numéricos. Cuando el objetivo es una ecuación de velocidad intrínseca, la velocidad global se obtiene directamente de las mediciones experimentales; por ejemplo, a partir de datos de reactores diferenciales o integrales, tal como se explicó en la Sec. 4-3, o de otros tipos de reactores de laboratorio, como se describe en el Cap. 12. La velocidad total puede usarse en las ecuaciones de transferencia de masa y energía, para determinar las concentraciones y la temperatura en la superficie del granulo catalítico. Después, estos valores de superficie tienen que corresponder con la velocidad observada para poder establecer la forma de la ecuación de velocidad mediante el procedimiento descrito en el Cap. 9.

Antes de proceder con ilustraciones cuantitativas, consideremos el efecto cualitativo de las resistencias externas sobre las velocidades de reacción (Sec. lo-l), resumiendo la **información** disponible para coeficientes de transferencia de masa y de calor (Sec. 10-2).

10-1 Efecto de los procesos físicos sobre las velocidades de reacción observadas

Supóngase que una reacción gaseosa irreversible sobre un catalizador ***sólido es*** de orden n. En estado estable, la velocidad, expresada por unidad de masa de catalizador, puede describirse bien en términos de la velocidad de difusión del gas global a la superficie, o en términos de la velocidad en la superficie. Estas expresiones (C = concentración del reactante·son:

$$\mathbf{r}_P = k_m a_m(C_b - C_s) \tag{10-1}$$

$$\mathbf{r}_P = kC_s^n \tag{10-2}$$

donde C_b y C_s son las concentraciones en el gas global y en la superficie, respectivamente. En la primera expresión, k_m, (en centímetros por segundo), es el coeficiente de transferencia de masa entre el gas global y la superficie sólida, y a_m es el área de la superficie externa por unidad de masa del gránulo. Supóngase que la constante de velocidad de reacción k es mucho mayor que $k_m a_m$. Bajo estas condiciones, C_s tiende a cero y la Ec. (10-1) muestra que la velocidad por gránulo es

$$\mathbf{r}_P = k_m a_m C_b \tag{10-3}$$

En el otro extremo, k es mucho menor que $k_m a_m$. Entonces, C_s tiende a C_b y la velocidad, de acuerdo con la Ec. (10-2) es

$$\mathbf{r}_P = kC_b^n \tag{10-4}$$

La Ec. (10-3) representa el caso en el que la difusión controla el proceso total. La velocidad esta determinada por $k_m a_m$; la cinética de la etapa química en la superficie catalítica no es importante. La Ec. (10-4) da la velocidad cuando la resistencia a la transferencia de masa es despreciable con respecto a la de la etapa química, esto es, cuando la cinética de la reacción superficial controla a la velocidad.

Considérese el caso para el que el verdadero orden de la reacción superficial es 2 de acuerdo con la Ec. (10-2), pero la difusión controla a la velocidad, por lo que se puede aplicar la Ec. (10-3). Los datos experimentales graficados en forma de la velocidad en función de C_b darían una línea recta. Si no se considerara la difusión, y se empleara la Ec. (10-2) para interpretar los datos, el orden sería unitario, lo que constituiría una conclusión errónea. Este ejemplo simple ilustra que al no considerar las transferencias externas de masa, se puede llegar a conclusiones falsas relativas a la cinética de una reacción catalítica.

Cuando la resistencia a la difusión y a la reacción ambas son significativas, las Ecs. (10-1) y (10-2) pueden resolverse fácilmente para la concentración superficial desconocida. Este resultado para C_s puede sustituirse en la Ec. (lo-l), y así obtener una expresión para la velocidad en términos de la concentración global C_b . Esto se hizo en el Cap. 7 (véanse la Sec. 7-1 y la Fig. 7-1), con los siguientes resultados:

$$C_s = \frac{k_m a_m}{k + k_m a_m} C_b \qquad (7\text{-}3)$$

$$r_p = k_0 C_b = \frac{1}{1/k + 1/k_m a_m} C_b \qquad (7\text{-}4) \quad 0 \quad (10\text{-}5)$$

donde

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m a_m} \qquad (10\text{-}6)$$

Las Ecs. (10-5) y (10-6) muestran que para los casos intermedios, la velocidad que se observa es una función tanto de la constante de velocidad de la reacción k, como del coeficiente de transferencia de masa k_m. En un problema de diseño, k y k_m tendrían valores conocidos, por lo que las Ecs. (10-5) y (10-6) dan la velocidad total en términos de C_b . Por otra parte k_0 se puede medir al interpretar los datos cinéticos de laboratorio. Si se conoce k_m , k puede calcularse de la Ec. (10-6). En el caso de que la reacción no sea de primer orden, las Ecs. (10-1) y (10-2) no pueden combinarse fácilmente para eliminar C,. El enfoque preferido consiste en utilizar el coeficiente de transferencia de masa para evaluar C_s y después aplicar la Ec. (10-2) para determinar el orden de la reacción, n, y el valor numérico de k.[4] Olson y cols.[5] han descrito un ejemplo usando este procedimiento.

---

[4] Nótese que no esnecesario que la cinética de la reaccibn superficial se exprese como un caso simple de orden n como se hizo en la Ec. (10-2). El procedimiento es igualmente aplicable a la forma de la ecuación de velocidad desarrollada en el Cap. 9 [por ejemplo, la Ec. (9-21)].

[5] R. W. Olson, R. W. Schuler y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, *46*, 614 (1950).

Los efectos de la difusión también pueden conducir a una energía de activación falsa. Supóngase que se miden las velocidades de reacción totales para un gránulo catalítico no poroso a diferentes temperaturas, y que la velocidad superficial es de primer orden. Las velocidades que se observan pueden usarse para calcular la constante de velocidad total k_0 a partir de la Ec. (10-5). Si arbitrariamente despreciamos la difusión externa, se podría calcular una energía de activación aparente, E' con base en la ecuación de Arrhenius,

$$k_o = A' e^{-E'/R_g T} \tag{10-7}$$

donde A' es el factor de frecuencia aparente. Este resultado daría un valor de E erróneo si la difusión externa representara una resistencia significativa. De hecho, los puntos de los datos para diferentes temperaturas no formarían una línea recta, sino que sería una curva, tal como lo muestra la línea continua de la Fig. 10-2. Esto puede verse al reordenar la Ec. (10-6) en la siguiente forma:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m a_m} = \frac{e^{E/R_g T}}{A} + \frac{1}{k_m a_m}.$$

o

$$k_o = \frac{A k_m a_m e^{-E/R_g T}}{k_m a_m + A e^{-E/R_g T}} \tag{10-8}$$

donde Ae^{-E/R_gT} sustituye a la constante de velocidad real, k, de la etapa superficial. En este caso, E es la energía de activación verdadera de la reacción superficial. Puesto que el coeficiente de transferencia de masa depende muy poco de la temperatura, la Ec. (10-8) muestra que k_0 tiende a un valor casi constante e igual a $k_m a_m$ a temperaturas muy elevadas. A temperaturas bajas, $k_0 \approx Ae^{-E/R_gT}$, puesto que $k_m a_m$ *es* el término dominante en el denominador, se obtiene entonces una línea recta en la gráfica de Arrhenius. La Fig. 10-2 ilustra estos resultados. A temperaturas bajas se obtiene una línea recta, y su pendiente daría la energía de activación correcta de la reacción superficial. A temperaturas más elevadas se obtiene una curva que llega a aplanarse hasta formar una línea casi horizontal. En esta región, E' variará con la temperatura. Cuando los datos de velocidad experimentales para reacciones catalíticas fluido-sólido forman una línea curva, tal como sucede en la Fig. 10-2, es probable que las resistencias a la difusión externa sean importantes.

Estas ilustraciones de la importancia de las resistencias a la transferencia externa de masa se han basado en condiciones isotérmicas. Las diferencias de temperatura debidas a la resistencia a la transferencia externa de calor, también pueden ser importantes. Las situaciones no isotérmicas se considerarán en la Sec. 10-3.

10-2 Coeficientes de transferencia de masa y de calor (fluido-partícula) en lechos empacados

Los coeficientes promedio del transporte entre la corriente global y la superficie de la partícula en un reactor de lecho fijo, pueden correlacionarse en términos de gru-

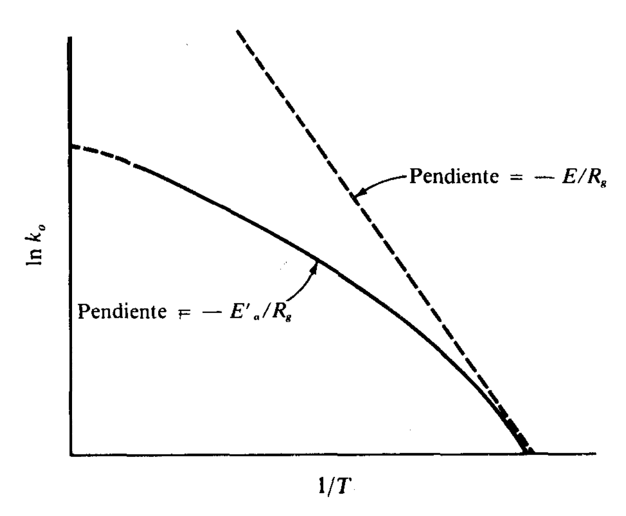


Fig. 10-2 Energías de activación verdadera (E) y aparente (E').

pos adimensionales que describen las condiciones del flujo. Para la transferencia de masa, el grupo $k_m\rho/G$ o número de Sherwood, es una función empírica del número de Reynolds d_pG/μ y del número se Schmidt $\mu/\rho\mathscr{D}$. Es muy común correlacionar los datos experimentales en términos de factores j, que se definen como las siguientes funciones de los números de Sherwood y Schmidt:

$$j_D = \frac{k_m\rho}{G}\left(\frac{a_m}{a_t}\right)\left(\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}}\right)^{2/3} \tag{10-9}$$

El cociente (a_m/a_t) toma en cuenta la posibilidad de que el área efectiva de transferencia de masa, a_m, sea inferior al área externa total, a_t, de las partículas.[6]

Existen muchos estudios experimentales[7-11] de transferencia de masa en lechos fijos, acompañados de resúmenes críticos y análisis de los resultados.[12,13] Para números de-Reynolds mayores de 10, la siguiente relación[13] entre j_D y el número de Reynolds representan muy bien los datos disponibles:

$$j_D = \frac{0.458}{\varepsilon_B}\left(\frac{d_pG}{\mu}\right)^{-0.407} \tag{10-10}$$

[6] En los estudios experimentales de transferencia de masa, sólo se puede medir directamente el producto k_ma_m. Sin embargo, éste es el producto que se necesita para evaluar los efectos de la transferencia de masa en los reactores, tal como lo indican las Ecs. (10-5) o (JO-S).

[7] D. Thoenes y H. Kramers, *Chem. Eng. Sci.*, *8*, 271 (1958).

[8] R. D. Bradshaw y C. 0. Bennett, *AIChE J., 7, 48 (1961).*

[9] J. J. Carberry, *AIChE J., 6, 460 (1960).*

[10] L. J. Petrovic y G. Thodos, *Ind. Chem. Fundam., 7, 274* (1968).

[11] E. J. Wilson y C. J. Geankoplis, *Ind. Eng. Chem., 5, 9 (1966).*

[12] S. Whitaker, *AIChE J.*, 18, 361 (1972).

[13] P. N. Dwivedi y S. N. Upadhay, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.,* 16, 157 (1977).

G = velocidad de masa (superficial) basada en el área de sección transversal del reactor vacío ($G = u\rho$)
d_p = diámetro de la partícula catalítica para esferas[14]
μ = viscosidad del fluido
ρ = densidad del fluido
$\mathscr{D}$ = difusividad molecular del componente transferido
ϵ_B = fracción de espacios vacíos del espacio intragranular (fracción de espacios vacíos del lecho)

La transferencia de calor entre un fluido y un gránulo en un lecho fijo, se verifica por la misma combinación de procesos moleculares y de convección que describen a la transferencia de masa. La ecuación análoga a la (10-9) para transferencia de calor es

$$j_H = \frac{h}{c_p G}\left(\frac{a_m}{a_t}\right)\left(\frac{c_p \mu}{k_f}\right)^{2/3} \tag{10-11}$$

El coeficiente de transferencia de calor h se define en términos de la diferencia de temperatura entre el fluido global, T_b, y la superficie, T_s, como

$$Q'_L = h a_m (T_s - T_b) \tag{10-12}$$

donde Q' es la velocidad de transferencia de calor por unidad de masa de catalizador. Aunque las correlaciones que aparecen en la bibliografía algunas veces diferencian j_H de j_D, la validez de la diferencia (en ausencia de radiación) es incierta. Por consiguiente, la Ec. (10-10) también puede usarse para j_H, de acuerdo con la analogía original propuesta por Chilton y Colburn.[15] A temperaturas superiores a 400 °C y para partículas grandes (≥ ¼ "), la transferencia de calor por radiación puede ser importante.[16]

La relación entre las diferencias de temperatura y de concentración entre el fluido y la superficie del gránulo, puede establecerse combinando las correlaciones para k_m y h. De esta forma, un balance de energía en el gránulo requiere que, en estado estable,

$$k_m a_m (C_b - C_s)(-\Delta H) = h a_m (T_s - T_b) \tag{10-13}$$

Usando las Ecs. (10-10) y (10-11) para k_m y k, se obtiene

$$T_s - T_b = (C_b - C_s)\frac{-\Delta H}{c_p \rho}\left(\frac{c_p \mu / k_f}{\mu/\rho\mathscr{D}}\right)^{2/3}\left(\frac{j_D}{j_H}\right) \tag{10-14}$$

[14] Para otras formas, el valor aproximado de d_p es el de una esfera con la misma área externa que la partícula no esférica.
[15] T. C. Chilton y A. P Colburn, *Ind. Eng. Chem., 26,* 1183 (1934).
[16] W. B. Argo y J. M. Smith, *Chem. Engr. Prog., 49,443* (1953).

Esta expresión puede usarse para evaluar la diferencia de temperatura a partir de $C_b - C_s$. Para muchos gases, el ***número de Lewis,*** esto es, la relación entre los números de Prandtl y Schmidt, es de aproximadamente 1.0 y, además, $j_H \sim j_D$. Por consiguiente, para la mayoría de los gases, la Ec. (10-14) se reduce en forma aproximada a

$$T_s - T_b = \frac{-\Delta H}{c_p \rho}(C_b - C_s) \qquad (10\text{-}15)$$

Si la velocidad total es afectada por la difusión, de tal forma que $C_b - C_s$ sea apreciable, la Ec. (10-15) muestra que es posible que existan diferencias de temperatura significativas entre el fluido y el gránulo. De hecho, la forma en que se relacionan las propiedades en la Ec. (10-14) es tal, que es posible que $T_s - T_b$ sea apreciable aun cuando $C_b - C_s$ sea muy pequeña.[17] Por tanto, la transferencia externa de calor puede afectar a la velocidad global cuando la resistencia a la transferencia externa de masa es despreciable. Por ejemplo, diversos experimentos[18] sobre la oxidación del hidrógeno ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$) con un catalizador de platino sobre alúmina, produjeron valores de $T_s - T_b$ tan altos como 115 °C, mientras que la diferencia fraccionaria de concentraciones $(C_b - C_s)/C_b$ fue inferior a 5%. Cuando la resistencia a la transferencia de masa no es despreciable, se observan[19] valores de $T_s - T_b$ mayores que éstos. En el caso extremo en el que la transferencia externa de masa controla a la velocidad total $[C_s \rightarrow 0]$, la Ec. (10-15) muestra que el valor máximo de $T_s - T_b$ corresponde a la elevación adiabática de la temperatura, $(-\Delta H)C_b/c_p\rho$, de la reacción.

Una de las modificaciones del reactor de lecho fijo es la que incluye una serie de tamices o rejillas del sólido catalítico sobre el que fluye el fluido reaccionante. Este método se emplea algunas veces para reacciones de oxidación; por ejemplo, las oxidaciones de acetaldehído a ácido acético usando tamices de plata como catalizador. Este tipo de reacciones suelen estar caracterizadas por constantes de velocidad elevadas, por lo que la transferencia de masa de los reactantes del fluido a la superficie sólida, puede constituir una parte significativa de la resistencia total. Gay y Maughan[20] han reportado datos de transferencia de masa usando tamices simples. La expresión que correlaciona los datos tiene la forma

$$j_D = \frac{\varepsilon k_m \rho}{G}\left(\frac{\mu}{\rho \mathscr{D}}\right)^{2/3} = C\left(\frac{4G}{\beta\mu}\right)^{-m} \qquad (10\text{-}16)$$

donde ϵ es la porosidad del tamiz simple, β es el área de transferencia externa de calor del tamiz por unidad de volumen; esto es, la recíproca del radio hidráulico del tamiz, y los otros símbolos son los mismos que se definieron para la Ec. (10-9). Los

[17] John Hutchings y J. J. Carberry, *AIChE J.*, 12, 20 (1966).
[18] J. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966).
[19] C. N. Satterfield y H. Resnick, *Chem. Eng. Prog.*, *50*, 504 (1954); F. Yoshida, D. Ramaswami y O. A. Hougen, *AIChE J.*, *8*, *5* (1962).
[20] B. Gay y R. Maughan, *Intern. J. Heat Mass Transfer*, *6*, 227 (1963).

Tabla 10-1 Coeficientes C y m en la Ec. (10-16).

Tamaño de malla de tamiz	C	m	ε	β, pie^{-1}
10	2.62	0.73	0.817	390
16	4.26	0.85	0.795	535
24	2.80	0.81	0.763	858
60	1.46	0.77	0.690	2,030

coeficientes C y m se dan en la Tabla 10-1 para los cuatro tamaños de tamiz investigados. Coppage y London[21] obtuvieron resultados de transferencia de calor para tamices similares.

Para una matriz de 20 o más tamices se encontró[22] que los datos de transferencia de calor siguen las líneas j_H de la Fig. 10-3. Las curvas que se muestran corresponden a los extremos de porosidad. Para valores intermedios, las curvas quedarán situadas entre las dos que se incluyen en la figura. El número de Reynolds para la Fig. 10-3 se define como

$$Re' = \frac{4r_H G}{\mu} \tag{10-17}$$

donde el radio hidráulico r_H es

$$r_H = L\frac{A_f}{A_h} \tag{10-18}$$

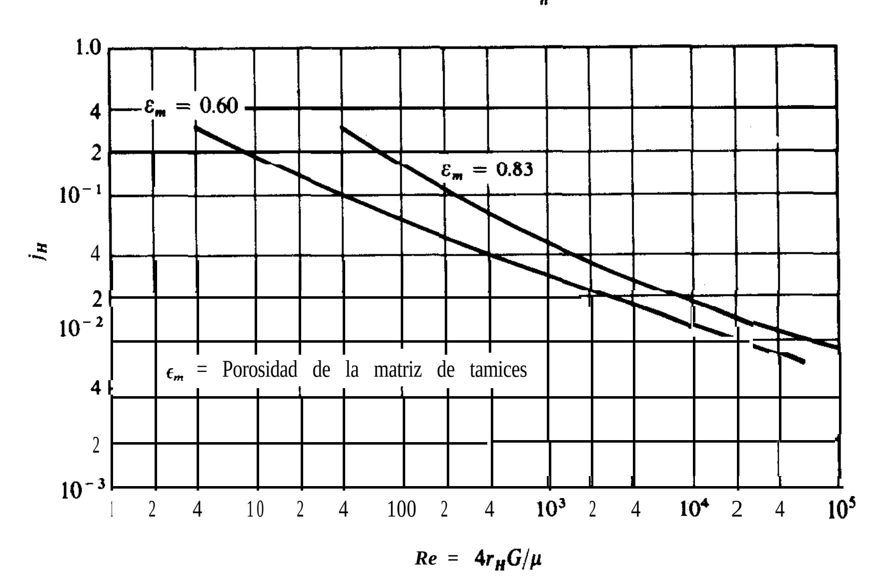


Fig. 103 Correlación de transferencia de calor para una matriz de tamices.

[21] J. E. Coppage y A. L. London, *Chem. Eng. Progr.*, *52*, *57* (1956).
[22] A. L. London, J. W. Mitchell y W. A. Sutherland, *ASME J. Heat Transfer*, *82*, *199* (1960).

L = longitud de la matriz de tamices en la dirección del flujo
A_f = área total de la sección transversal del tamiz, multiplicada por la porosidad ϵ_m de la matriz de tamices
A_h = área de transferencia del calor de la matriz de tamices
G = velocidad de masa basada en A_f

10-3 Tratamiento cuantitativo de los efectos de transporte externo

Se necesitan cuatro ecuaciones para el estudio de los efectos del transporte externo: una para cada *transferencia,* de masa y de energía, a la superficie catalítica, y dos ecuaciones de velocidad de *reacción,* una para la masa transformada y la otra para la energía involucrada a causa de la reacción. Supondremos por simplicidad, cinéticas de primer orden para las ecuaciones de la reacción, observando que el método de aplicación de ecuaciones es igual para las cinéticas no lineales (véase el Ej. 10-2). También limitaremos la discusión en esta sección a una sola reacción; la selectividad en sistemas reaccionantes múltiples se considera en la Sec. 10-5.

Las velocidades de transferencia de masa y energía son las Ecs. (10-1) y (10-12), y la masa transformada en la reacción está dada por la Ec. (10-2) con $n = 1$. La correspondiente energía desprendida en la reacción es

$$Q'_R = (-\Delta H)\mathbf{r}_p = (-\Delta H)A(e^{-E/R_g T_s})C_s \tag{10-19}$$

donde la segunda igualdad se obtiene expresando k en términos de la función de Arrhenius de la temperatura.

A. Comportamiento isotérmico. Los Ejs. 10-1 y 10-2 ilustran las aplicaciones para el comportamiento isotérmico de estas ecuaciones, en problemas de diseño consistentes en calcular la velocidad total y en el problema de la interpretación de cinéticas de laboratorio. Para este tratamiento, sólo se necesitan ecuaciones como la (10-1) y la (10-2) para la transferencia y conversión de masa del reactante. Después se analiza el comportamiento no isotérmico en los Ejs. 10-3 y 10-4.

Ejemplo 10-1. Se han medido[23] velocidades de oxidación de SO, con aire en un reactor diferencial de lecho fijo. El catalizador de platino estaba'depositado solamente en la superficie externa[24] de gránulos cilíndricos de Al_2O_3 de ⅛ " x ⅛ ", de tal manera que los efectos de transporte intragranular resultaban despreciables. También se midieron-las composiciones gaseosas globales de entrada y sálida del reactor y sus velocidades de flujo. Por tanto, fue posible calcular la velocidad global con la ecuación usual para reactores diferenciales [la Ec. (4-5)

[23] R. W. Olson y J. M. Smith, *Chem. Eng. Prog.*, *42, 614 (1950).*
[24] Por lo general, los catalizadores de metales nobles se preparan de tal manera que el metal activo sólo penetra a una distancia pequeña en los poros del portador inerte (como la alúmina). Por tanto, la difusión intragranular no reduce la efectividad del catalizador (véase el Cap. 11).

Tabla 10-2

Conversión media de SO_2	r_p, moles g SO_2/(h)(g catalizador)	p_b, atm		
		SO,	SO,	0,
0.1	0.0956	0.0603	0.0067	0.201
0.6	0.0189	0.0273	0.0409	0.187

con la masa de los gránulos catalíticos sustituyendo al volumen del reactor]. El objetivo del estudio era determinar la importancia de la resistencia a la difusión externa por medio del cálculo de la magnitud de $C_b - C_s$. Si esta diferencia es apreciable, se deberán usar los valores de C_s y así desarrollar una ecuación para la velocidad intrínseca. En la Tabla 10-2 se muestran velocidades totales experimentales para dos niveles de conversión de SO_2 a SO,. Evalúe la diferencia de concentraciones del SO_2 entre el gas global y la superficie del gránulo y comente la importancia de la difusión externa. Desprecie las posibles diferencias de temperatura. Los gases pasan a través del reactor a una velocidad superficial de masa de 147 lb/(h)(pie)^2 o 0.199 kg/(m)^2(s) y a una presión de 790 mm Hg, o 105 x 10^3 Pa (pascals). La temperatura de los gránulos catalíticos era de 480 °C (753 K) y el gas de alimentación contenía 6.42 mol % de SO_2 y 93.58 mol % de aire. Suponga que las propiedades del gas corresponden a las del aire. El área externa de los gránulos catalíticos era de 5.12 pie^2/(lb de granulos), y la fracción de espacios vacíos del lecho era 0.43.

SOLUCIÓN: Para la interpretación de los datos de laboratorio con los que se ha medido la velocidad r_p, sólo se necesita la Ec. (10-1) para evaluar $C_b - C_s$. Si se elimina $k_m a_m$ de esta ecuación por medio del uso de la correlación de datos de transferencia de masa, Ec. (10-9), el resultado es

$$C_b - C_s = \frac{r_p(\mu/\rho\mathscr{D})^{2/3}}{a_t(G/\rho)j_D} \tag{10-20}$$

Para calcular $C_b - C_s$ para el SO_2 a partir de esta ecuación, necesitamos evaluar los números de Reynolds y de Schmidt. A 480 °C, la viscosidad del aire es aproximadamente 0.09 lb/(h)(pie) o 3.72 x 10^{-5} (Pa)(s). El diámetro de partícula que se va a usar es el diámetro de una esfera con la misma área de los gránulos cilíndricos. Por tanto, πd_p^2 será igual a la suma de las áreas de las superficies lateral y frontal del cilindro:

$$\pi d_p^2 = \pi dL + 2\frac{\pi d^2}{4} = \pi \frac{1}{96}\left(\frac{1}{96}\right) + \frac{2\pi}{4}\left(\frac{1}{96}\right)^2$$

$$d_p^2 = \frac{3}{2}\left(\frac{1}{96}\right)^2$$

$$d_p = 0.0128 \text{ pies o } 0.00390 \text{ m}$$

El número de Reynolds es

$$\frac{\ }{\mu} = \frac{0.0128(147)}{0.09} = 21$$

o en unidades SI,

$$\frac{\ }{\mu} = \frac{0.0039(0.199)}{3.72 \times 10^{-5}} = 21$$

De la **Ec. (10-10),**

$$j_D = \frac{0.458}{0.43}(21)^{-0.407} = 0.31$$

Al determinar el grupo de Schmidt, el valor correcto para $\mathscr{D}$ sería la **difusividad** molecular del trióxido de azufre en una mezcla de nitrógeno, oxígeno y dióxido de azufre, en la cual también estuvieran difundiéndose el O_2 y el SO_3. Se **dispone**[25] de procedimientos para evaluar difusividades en estos sistemas complejos. Sin embargo, en este caso se introducir8 poco error al considerar a $\mathscr{D}$ como la difusividad binaria del SO_2 en aire. Este valor puede estimarse con la teoría cinética de **Chapman-Enskog.** En la **Sec.** 1 l-l se incluyen la ecuación para $\mathscr{D}$ y algunas ilustraciones. Con base en el Ej. 1 l-l, la difusividad molecular de SQ-aire es 0.629 cm^2/s, o 2.44 pie^2/h (6.30 x 10^{-5} m^2/s).

La densidad del aire ser8

$$\frac{28.9}{359}\left(\frac{273}{480 + 273}\right)\left(\frac{790}{760}\right) = 0.0304 \text{ lb/ pie}^3 (0.487 \text{ kg/m}^3)$$

Por lo que el grupo de Schmidt es

$$\frac{\mu}{\rho \mathscr{D}} = \frac{0.09}{0.0304(2.44)} = 1.21 \quad \text{o} \quad \frac{3.72 \times 10^{-5}}{0.487(6.30 \times 10^{-5})} = 1.21$$

Para una conversión de **10%**, r_p = 0.0956 mol g/(h)(g) o mol **lb/(h)(lb)**, y a_m = 5.12 **pie²/lb.** Sustituyendo todos estos resultados en la **Ec.** (10-20) se obtiene

$$C_b \quad C_s = \frac{0.0956}{5.12} \frac{(1.21)^{2/3}}{0.31(147/0.0.0304)}$$

$$= 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol lb/pie}^3 (16.0 \text{ mol kg/m}^3)$$

[25] R. C. **Reid,** J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", 3a. Ed. Cap. **11, McGraw-Hill** Book Company, New York, 1977.

Los resultados numéricos son más significativos si se transforman en presiones parciales. En atmósferas, la diferencia entre las presiones global y en la superficie para el bióxido de azufre es

$$(p_b - p_s)_{SO_2} = R_g T(C_b - C_s) = 0.73[1.8(480 + 273)](1.40 \times 10^{-5})$$
$$= 0.0139 \text{ atm}$$
$$p_s = 0.0603 - 0.0139 = 0.0464 \text{ atm (o } 4.7 \times 10^3 \text{ Pa)}$$

Por tanto, p_s es aproximadamente 23% inferior a p_b.

Si se calcula en la misma forma el valor de Δp para una conversión de 60%, los resultados a las dos conversiones se pueden resumir como en la Tabla 10-3. Los valores relativamente altos de $p_b - p_s$ indican que la resistencia a la difusión externa es importante, aunque el efecto se reduce con la conversión más alta debido a que la velocidad es menor.

Si en el Ej. 10-1 se despreciara la difusión externa y se utilizaran valores de C_b para relacionar la velocidad de superficie con la composición (esto es, para obtener una ecuación para la etapa química en la superficie), se obtendrían errores serios, especialmente a conversiones bajas. La alta temperatura y la baja velocidad de masa conducen en este caso a grandes resistencias a la difusión externa. A temperaturas más bajas, la velocidad superficial sería inferior y a una velocidad más elevada, k_m aumentaria; ambos efectos reducirían el valor $C_b - C_s$. En investigaciones de laboratorio se ha hecho costumbre efectuar mediciones preliminares con una serie de velocidades de masa crecientes. Si todas las demás condiciones se mantienen constantes durante esta serie de corridas, la importancia de la difusión externa disminuirá al aumentar la velocidad de masa. Cuando la velocidad experimental ya no se eleva al aumentar G, la difusión externa es despreciable y $C_s \approx C_b$. Si se llevan a cabo mediciones a esta velocidad de masa, se pueden emplear concentraciones globales y así obtener una expresión para la etapa química en la superficie. La velocidad crítica debe determinarse a la temperatura máxima, para que la resistencia a la difusión sea despreciable a todas las demás temperaturas. En el Cap. 12 se describen otros métodos para eliminar las resistencias externas en los reactores de laboratorio. En lugar de hacerlo por medio de una selección de las condiciones experimentales, podemos tomar en cuenta estas resistencias calculando los valores superficiales de concentración (y temperatura), tal como se ilustra en el Ej. 10-1. Sin embargo, esto introduce una incertidumbre en los resultados, al grado que las correlaciones para k_m (y h) son erróneas.

Tabla 10-3

	Presiones parciales del SO_2, atm			
Nivel de conversión	p_b	$p_b - p_s$	p_s	$(p_b - p_s)/p_b$
0.1	0.0603	1.39×10^{-2}	0.0464	0.23
0.6	0.0273	0.27×10^{-2}	0.0246	0.10

Ejemplo 10-2. Supóngase que se va a diseñar un reactor de lecho fijo para la oxidación de SO, usando un catalizador de platino/Al_2O_3. La ecuación de la velocidad *intrínseca* es la misma que se desarrolló en el Ej. 9-2, a partir de datos de velocidad experimentales. Los efectos de transporte intragranular son despreciables, pero las diferencias externas de concentración y temperatura pueden ser importantes. Supondremos condiciones isotérmicas a 480 °C para simplificar los cálculos, aun cuando esta suposición es poco realista (véase el Ej. 10-3). La velocidad superficial de masa del gas a través del lecho será 147 lb/(h)(pie)^2. Para demostrar el procedimiento que toma en cuenta la limitación del transporte externo de masa, calcule la velocidad global en un punto del reactor en el que las presiones globales parciales son las de la Tabla 10-2 (que corresponden a 10% de conversión).

SOLUCIÓN: La Ec. (F) del Ej. 9-2 proporciona la ecuación de Langmuir-Hinshelwood de velocidad intrínseca. Puesto que la composición de la alimentación es fija, las diversas presiones parciales están relacionadas entre sí por la estequiometría de la reacción. Por tanto, la Ec. (F) puede expresarse como la Ec. (K) del Ej. 9-2, que se escribe en la siguiente forma:

$$\mathbf{r} = \left[\frac{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K) p_{SO_3}}{(0.176 + 12.9 p_{SO_3})^2}\right]_s, \text{ mol g/(h)(g catalizador)} \qquad (A)$$

Las presiones parciales (en atm) de esta expresión corresponden a la superficie catalítica. Debemos usar las Ecs. (10-1) y (A) para evaluar estas presiones superficiales a partir de los valores globales conocidos (de la Tabla 10-2). Para este problema, la Ec. (A), no lineal, reemplaza a la Ec. (10-2). Esto hace necesaria una resolución numérica. Uno de los procedimientos consiste en suponer un valor para la velocidad global y después calcular p_s para cada componente de la Ec. (lo-l). En este caso específico, no existe incertidumbre acerca de la suposición inicial de la velocidad, pues se dispone del valor experimental [**r** = 0.0956 mol gSO_2/(h)(g catalizador) o 2.66 x 10^{-5} mol kg/(s)(kg de catalizador)] en la Tabla 10-2. La Ec. (10-1) con la Ec. (10-9) para $k_m a_m$, se transforma en la Ec. (10-20). Ya hemos usado esta ecuación [en el Ej. (lo-l)] para calcular $(p_b - p_s)$ para el SO_2. El resultado es

$$(p_b - p_s) = 0.0139 \text{ atm } (1.408 \text{ Pa})$$

0

$$(p_s)_{SO_2} = 0.0603 - 0.0139 = 0.0464 \text{ atm } (4.70 \text{ Pa})$$

Para el oxígeno, la velocidad será 0.0956/2 mol g/(h)(g catalizador), por lo que la Ec. (10-20) se transforma en

$$(C_b - C_s)_{O_2} = \frac{(0.0956)/2}{5.12}\frac{(0.81)^{2/3}}{0.31(147/0.0304)} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ mol lb/pie}^3$$

o

$$(Pb - p_s)_{O_2} = R_g T(C_b - C_s)_{O_2} = 0.73[1.8(753)]5.4 \times 10^{-6}$$
$$= 0.0054 \text{ atm } (0\ 550 \text{ Pa})$$
$$(p_s)_{O_2} = 0.201 - 0.005 = 0.196 \text{ atm}$$

En unidades SI:

$$(C_b - C_s)_{O_2} = \frac{2.66 \times 10^{-5}}{1.05} \frac{(0.81)^{2/3}}{0\ 31(0.199/0.427)} = 8.7 \times 10^{-5} \text{ mol kg/m}^3$$

Y

$$(p_b - p_s)_{O_2} = R_g T(C_b - C_s)_{O_2} = 8.314(1000)(753)(8.7 \times 10^{-5})$$
$$= 550 \text{ Pa}$$

Un cálculo similar para el SO_3 nos da

$$(p_b - p_s)_{SO_3} = 0.0130 \text{ atm}$$

Y

$$(p_s)_{SO_3} = 0.0067 + 0.0150 = 0.0217 \text{ atm}$$

Con estos valores de las presiones parciales en la superficie catalítica podemos usar la Ec. (A) para comprobar la velocidad supuesta:

$$r = \frac{0.0464(0.196)^{1/2} - (1/73)0.0217}{[0.176 + 12.9(0.0217)]^2}$$
$$= 0.097 \text{ mol lb/(h)(g catalizador)}$$

Puesto que este resultado es muy similar al valor supuesto, sí se trata de la velocidad global deseada para una localización en el reactor donde la conversión es 10%.

B. Comportamiento no isotérmico. En estado estable, la pérdida de calor Q_L' del catalizador, dada por la Ec. (10-12), es igual al calor desprendido Q_R' debido a la reacción, expresado por la Ec. (10-19). Esta igualdad establece la diferencia de temperaturas $T_s - T_b$ en términos de los coeficientes de transferencia de calor y de masa y de las propiedades (AH, k, E) del sistema reaccionante. De esta forma, si igualamos Q_L' y Q_R' , y hacemos lo mismo con las expresiones de r_p de las Ecs. (10-1) y (10-2), se obtienen dos ecuaciones. Para una reacción de ***primer orden***, estas expresiones son:

$$\underbrace{h\,a_m(T_s - T_b)}_{\text{Ec. (10-12) para } Q'_L} = \mathbf{r}_p(-\Delta H) = \underbrace{(-\Delta H)A(e^{-E/R_gT_s})C_s}_{\text{Ec. (10-19) para } Q'_R} \qquad (10\text{-}21)$$

$$\underbrace{k_m a_m(C_b - C_s)}_{\text{Ec. (10-1)}} = \mathbf{r}_p = \underbrace{A(e^{-E/R_gT_s})C_s}_{\text{Ec. (10-2)}} \qquad (10\text{-}22)$$

En un problema de diseño, generalmente se conocen los valores de A, *E, ΔH,* k_m y a_m. Se trata de calcular la velocidad total para valores dados de la concentración y la temperatura globales. Las Ecs. (10-21) y (10-22) pueden resolverse numéricamente para los valores desconocidos de C_s y T_s. Entonces, la velocidad queda dada por la Ec. (10-1) o la (10-2). El problema de la interpretación de datos de laboratorio para determinar una ecuación de velocidad intrínseca es más directo. En este caso, *A* y *E* son desconocidas, se miden la velocidad global y C_b y T_b, y se determinan T_s y C_s. Los valores de C_s y T_s se calculan directamente de la parte derecha de las igualdades de las Ecs. (10-22) y (10-21). Los Ejs. 10-3 y 10-4 ilustran estos cálculos.

Ejemplo 10-3. La temperatura reportada en el Ej. 10-1 se midió insertando termopares en los gránulos catalíticos, con lo cual se obtuvo T_s. Calcule la diferencia de temperaturas $T_s - T_b$ para las condiciones del Ej. 10-1. El calor de la reacción

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

es aproximadamente -23 000 cal/mol g a 480 °C y la energía de activación puede tomarse como 20 000 cal/mol g.

SOLUCIÓN: $T_s - T_b$ puede obtenerse de la Ec. (10-21). De esta forma,

$$T_s - T_b = \frac{\mathbf{r}_p(-\Delta H)}{h a_m} \qquad (A)$$

Expresando h en términos de j_H y usando la Ec. (10-11) se obtiene

$$T_s - T_b = \frac{\mathbf{r}_p}{a_t}\,\frac{(-\Delta H)(c_p\mu/k_f)^{2/3}}{j_H c_p G} \qquad (B)$$

Para aire a *480* °C, el ***número de Prandtl*** es $c_p\mu/k$ = 0.70 y c_p = 0.26 Btu/lb °F. Del Ej. 10-1, el número de Reynolds es 21. Entonces, de la Ec. (10-10), $j_H = j_D$ = 0.31. Usando los datos del Ej. 10-1, encontramos, para el nivel de conversión de 0.1,

$$T_s - T_b = \frac{0.0956}{5.12}\,\frac{23{,}000(1.8)(0.70)^{2/3}}{0.31(0.26)(147)} = 51°\text{F o } 28°\text{C}$$

$$T_b = T_s - 28 = (480 + 273) - 28 = 725 \text{ K o } 452°\text{C}$$

La diferencia de temperaturas también podría haberse obtenido a partir de la diferencia de concentraciones (calculada en el Ej. 10-1) usando el balance de energía de la Ec. (10-14).

$$T_s - T_b = 1.40 \times 10^{-5} \frac{23{,}000(1.8)}{0.26(0.0304)} \left(\frac{0.70}{1.21}\right)^{2/3} = 51°F \text{ o } 28°C$$

Con una energía de activación de 20 000 cal/mol g, una caída de temperatura de 28 °C causaría una disminución del 40% de la velocidad a 480 "C. Por tanto, se introduciría un error significativo de la velocidad al despreciar la diferencia de temperaturas entre el fluido global y la superficie catalítica.

De acuerdo con la Ec. (B), la diferencia de temperaturas es proporcional a la velocidad. Por tanto, a un nivel de conversión del 60%,

$$T_s - T_b = \frac{0.0189}{0.0956} 28 = 5 \text{ "C.}$$

Debido a la baja velocidad, la diferencia externa de temperaturas tiene ahora poca importancia. Obsérvese en el Ej. 10-1 que también se determinó que la diferencia externa de concentraciones es pequeña con una conversión del 60%.

Ejemplo 10-4. El tratamiento general del problema de predecir la velocidad global con ciertas condiciones establecidas, explica los efectos de transferencia tanto de masa como de calor. Consideraremos esta generalización del Ej. 10-2 suponiendo que sabemos que $t_b = 452$ °C (T_b = 725 K) y que las concentraciones globales para un 10% de conversión corresponden a las de la Tabla 10-2. También supondremos que contamos con la ecuación de la velocidad intrínseca [Ec. (K) del Ej. 9-2]. El objetivo consiste en calcular una velocidad global. Se sabe, con base en los datos de la Tabla 10-2, que la respuesta es $r_p = 0.0956$ mol g/(h)(g catalizador). Sin embargo, para ilustrar este tipo de cálculo, pretenderemos no conocer la velocidad, tal como lo hicimos en el Ej. 10-2.

SOLUCIÓN: Como en el Ej. 10-2, uno de los métodos de resolución consiste en suponer una velocidad. Después se calcula T_s y C_s (para cada componente) en base al término izquierdo de las igualdades de las Ecs. (10-21) y (10-22). Finalmente, se comprueba la velocidad supuesta usando estos valores de T_s y C_s en la expresión de la velocidad intrínseca.

Suponemos que **r** = 0.0956 y evaluamos $k_m a_m$ y ha,,, con las Ecs. (10-9) y (lo-ll), usando la Ec. (10-10) con $j_D = j_H$. Sustituyendo estos resultados en las Ecs. (10-21) y (10-22) se obtiene

$$T_s - T_b = \frac{r_p(-\Delta H)}{h a_m} = 28°C$$

$$T_s = T_b + 28 = (452 + 273) + 28 = 753 \text{ K}$$

$$(C_b - C_s)_{SO_2} = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol lb/pie}^3$$

o bien,

$$(p_b - p_s)_{SO_2} = 0.0139 \text{ atm}$$

Los valores numéricos que se muestran son los que ya se determinaron en los Ejs. (10-3) para AT y (10-1) para ΔC. Se cuenta también con valores similares de ΔC para el oxígeno y el trióxido de azufre a partir del Ej. 10-2. En resumen, los valores correspondientes de p_s son

$$(p_s)_{SO_2} = 0.0603 - 0.0139 = 0.0464 \text{ atm}$$

$$(p_s)_{O_2} = 0.201 - 0.0045 = 0.196 \text{ atm}$$

$$(p_s)_{SO_3} = 0.0067 + 0.0150 = 0.0217 \text{ atm}$$

Comprobamos la velocidad supuesta usando estas presiones parciales de superficie y T_s en la ecuación de la velocidad intrínseca:

$$\mathbf{r}_p = \frac{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K) p_{SO_3}}{[A + B p_{SO_2}]^2} = \frac{0.0464(0.196)^{1/2} - (1/73)0.0217}{[0.176 + 12.9(0.0217)]^2} \tag{A}$$

$$= 0.097 \text{ mol lb/(h)(g catalizador)}$$

El resultado concuerda bastante bien con el valor supuesto. En un caso normal en el que no se cuente con una buena estimación inicial de $\mathbf{r}_p$, probablemente se requieran cálculos reiterativos. En tales casos, la estimación *inicial* de $\mathbf{r}_p$ podría ser el valor calculado a partir de la ecuación de velocidad intrínseca, suponiendo $p_s = p_b$ y $T_s = T_b$. Nótese también que las dos "constantes" de la ecuación de velocidad intrínseca dependen de la temperatura. De esta forma, en un caso normal, es necesario conocer cómo varían A y B en la Ec. (A) con la temperatura y usar los valores correspondientes a la temperatura superficial calculada. En nuestros cálculos resultó innecesario hacer esto, pues $A = 0.176$ y $B = 12.9$ eran los valores correctos para $T_s = 753$ K (480 "C).

Para reacciones de primer orden se puede usar otro método de cálculo de T_s y C_s. Consiste en usar la igualdad de los términos izquierdo y derecho de las Ecs. (10-21) y (10-22). En este método, no se supone una velocidad; en lugar de ello se resuelven simultáneamente las Ecs. (10-21) y (10-22) en términos de T_s y C_s.

Hougen[26] ha resumido muchos aspectos del problema de las resistencias a la transferencia externa de masa y de calor, incluyendo figuras que sirven para predecir cuándo resulta necesario tomar en cuenta dichas resistencias. Esto se hizo para la transferencia de masa, eliminando k_m de las Ecs. (10-9) y (lo-l), estableciendo así el valor de $(C_b - C_s)C_b$ en términos de la velocidad de reacción, el número de Reynolds y el número de Schmidt, $\mu\rho/\mathcal{D}$. Si esta relación de concentración es inferior a, por ejemplo, 0.1, la resistencia a la difusión no es importante. En forma similar, se usa-

[26] O. A. Hougen, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 509 (1961).

ron las Ecs. (lo-ll), (10-12) y (10-19) para preparar una gráfica de $T_s - T_b$ en función de la velocidad, del número de Reynolds y del número Prandtl. El efecto exponencial de la temperatura sobre la velocidad significa que los valores bajos de $T_s - T_b$ pueden tener un efecto considerable sobre la velocidad. Por tanto, debe tenerse cuidado al despreciar las resistencias a la transferencia de calor. El procedimiento más confiable consiste en evaluar la velocidad a T_s y a T_b y observar si la diferencia es significativa, tal como se hizo en el Ej. 10-2. Estos métodos para evaluar resistencias externas son aplicables a cualquier forma de la ecuación de velocidad, pues utilizan una velocidad de reacción experimental.

10-4 Condiciones de operación estables

El requerimiento de que en estado estable, $Q'_R = Q'_L$, introduce interrogantes muy interesantes con respecto a las condiciones de operación. El problema es similar a la situación de reactores de tanque con agitación, discutida en la Sec. 5-5. Consideraremos este problema para dos casos: cuando la resistencia a la difusión externa es despreciable y cuando es finita.

Resistencia a la difusión despreciable. La igualdad de Q'_L y Q'_R dada por la Ec. (10-21), y la igualdad de velocidades de transferencia de masa y de la reacción, dada por la Ec. (10-22), establecen los valores de estado estable de C_s y T_s. Aunque no se puede lograr una solución analítica, la intercepción de las curvas de Q'_L y Q'_R en función de $T_s - T_b$, o en función de la elevación adimensional de la temperatura $\theta = (T_s - T_b)/T_b$, determina el valor de T_s. Cuando la resistencia a la transferencia externa de masa es despreciable, $C_s = C_b$, y la Ec. (10-21) nos da el valor de T_s para valores dados de T_b y C_b. De acuerdo con la Ec. (10-19), Q'_R será una curva exponencial de 0, tal como lo muestra la Fig. 10-4 para una reacción exotérmica. La Ec. (10-12) para Q'_L es lineal con respecto a θ. Podría interceptar a Q'_R tal como lo indican las curvas Q'_{L_1} o Q'_{L_2}, o podría quedar debajo de Q'_R, como lo indica la curva Q_{L_3}, dependiendo de la magnitud de h y de la localización de Q'_R.

Las curvas de la Fig. 10-4 fueron propuestas originalmente por Frank-Kamenetski[27] y son útiles para describir regiones donde existe la posibilidad de varios valores de T_s. Si la posición relativa comprende a la descrita por las curvas Q'_R y Q'_{L_1}, el punto A_1 representa una operación estable. Si la velocidad de transferencia de calor del sólido al fluido es menor, de tal manera que el sistema esté dado por Q'_R y Q'_{L_2} pueden existir dos temperaturas de operación estable, representadas por A_2 y B_2. La región entre A_2 y B_2 es inestable en cuanto a que la pérdida de calor es mayor que el calor de reacción. Una condición *inicial* en esta región se estabilizará en A_2. Una condición *inicial* por encima de B_2 sería inestable y sin temperatura de estabilización, pues $Q'_R > Q'_{L_2}$. Análogamente, el sistema de Q'_R y Q'_{L_2} no suele ser estable, pues Q'_R es superior a Q'_{L_3} a cualquier valor razonable de $T_s - T_b$.

[27] D. A. Frank-Kamenetski, "Diffusion and Heat Exchangein Chemical Kinetics", Cap. IX. Princeton University Press, Princeton, N.J., 1955.

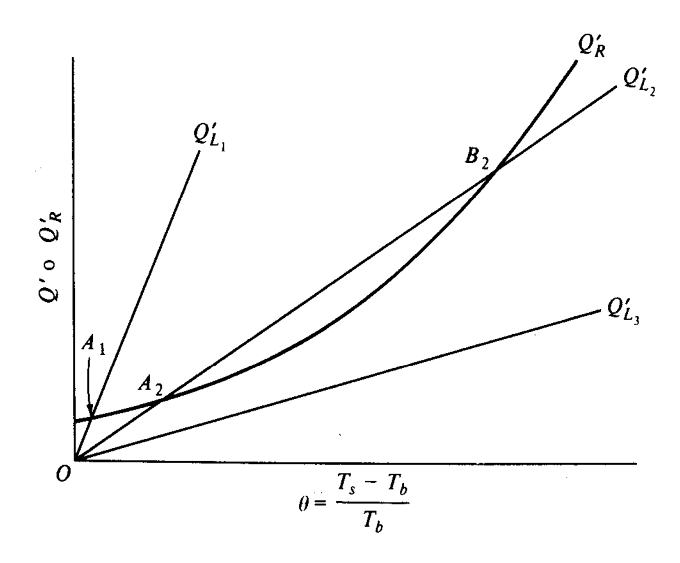


Fig. 10-4 Diferencia de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico (resistencia a la difusión despreciable).

Resistencia finita a la transferencia de masa. En este caso, $C_s < C_b$, por lo que las Ecs. (10-21) y (10-22) tienen que resolverse simultáneamente. Resolviendo la Ec. (10-22) para C_s y sustituyendo el resultado en la Ec. (10-19) para Q'_R se obtiene

$$Q'_R = \frac{(-\Delta H)C_b}{(1/A)e^{E/R_gT_s} + (1/k_m a_m)} \tag{10-23}$$

El valor de estado estable de T_s está determinado por la intercepción de la curva de Q'_R en función de $(T_s - T_b)/T_b$ de la Ec. (10-23) y la curva para Q'_L en base a la Ec. (10-12).

La curva de Q'_R tiende a aplanarse a medida que $T_s - T_b$ aumenta a un valor alto, pues el término $(1/k_m a_m)$ del denominador de la Ec. (10-23) se vuelve dominante. Físicamente, esto significa que la velocidad es tan alta que $C_s \to 0$ y la transferencia de masa determina la velocidad total. En comparación con las curvas de Q'_R de la Fig. 10-4, se ve que la transferencia de masa tiende a frenar a la reacción; esto es, la velocidad llega a una zona plana que corresponde a la porción casi horizontal de la curva Q'_R en la Fig. 10-5. Asimismo en esta figura se muestran tanto las curvas Q'_R como Q'_L. Las posiciones relativas de las curvas Q'_R y Q'_L se ilustran con el trazo de varias líneas para Q'_L. Para el conjunto $Q'_{L_1} - Q'_R$, el punto de operación estable es A_1. Si la temperatura inicial está en uno cualquiera de los dos lados de este punto, el gránulo se enfriará o se calentará hasta llegar a A_1. Para el conjunto $Q'_R - Q'_{L_2}$, los valores iniciales de T_s debajo del punto A_2 aumentarán a este punto, y los que están por encima de B_2 se reducirán a éste. La intercepción C_2 es, en teoría, otra condición estable. Sin embargo, es seudoestable debido a que cualquier pequeña perturbación por debajo de C_2 forzará la temperatura a A_2, mientras que las ligeras desviaciones

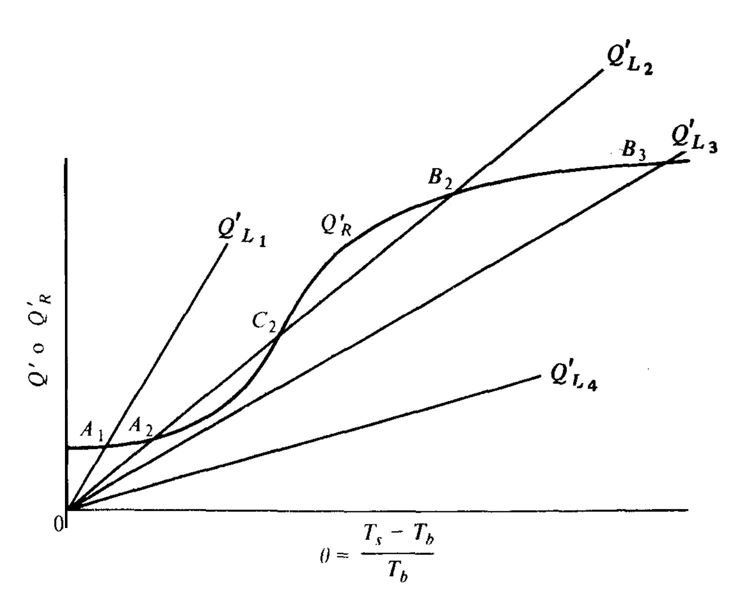


Fig. 10-5 Diferencia de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico (caso general).

por encima la forzarán a B_2. En la práctica, la totalidad de la región entre A_2 y B_2 *es* inestable. Para $Q'_R - Q'_{L_3}$, sólo existe una operación estable a un valor alto de $T_s - T_b$ correspondiente a B_3. Aquí, la curva de Q'_R es casi plana y está determinada por el término de difusión $1/k_m$ en la Ec. (10-23). Frank-Kamenetski le llamó a esta región ***régimen controlado por la difusión y*** a la de A_1 *y* A_2 ***régimen controlado por la reacción.*** Para el conjunto $Q'_R - Q'_{L_4}$ generalmente no hay una región estable, pues la transferencia de calor hacia afuera del gránulo suele ser inferior al calor de reacción. En las combustiones son frecuentes las regiones con valores altos de $(T_s - T_b)/T_b$, pues estos sistemas tienen una -AH elevada. Sin embargo, las hidrogenaciones y otras reacciones, pueden exhibir regímenes tanto de difusión como de reacción en condiciones de operación prácticas.

Este es el mismo tipo de comportamiento de la estabilidad que se observa en las reacciones gas-sólido ***no catalíticas,*** tal como la combustión de gránulos de carbón en aire. Sin embargo, éste es un problema dinámico, pues el carbón es reactante y el tamaño del gránulo disminuye con el tiempo. Este tipo de reacciones heterogéneas se discute en el Cap. 14.

10-5 Efecto de los procesos de transporte externo sobre la selectividad

Cuando existe más de una reacción, el efecto del transporte externo sobre la selectividad es importante. La selectividad local o de punto, S_p, en cualquier localización del reactor, se ha definido (Sec. 2-11) como la relación de las velocidades de los productos deseables y los indeseables. Para ilustrar el efecto de los procesos de transporte, consideraremos reacciones paralelas y consecutivas para condiciones isotérmicas y no isotérmicas.

Reacciones consecutivas-isotérmicas. Considérese la producción de hidrocarburos de cadena ramificada de alto octano, por medio de las siguientes reacciones de isomerización?

$$\underset{A}{n\text{-}C_6H_{14}} \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \underset{B}{\text{2-metilpentano}} \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \underset{C}{\text{3-metilpentano}}$$

donde el 2-metilpentano es el producto deseado. Aunque estas reacciones catalíticas son de primer orden, también son reversibles. El caso reversible se considera en el Prob. 10-9, y en este tratamiento simple despreciaremos las velocidades inversas.[29]

El efecto de la transferencia externa de masa consistirá en reducir la concentración superficial del n-hexano (*A*) por debajo del valor global. Esto hace disminuir la velocidad de formación de 2-metilpentano (*B*) en la primera reacción. Por otra parte, la concentración de *B* será mayor en la superficie catalítica que en la corriente fluida global. Esto incrementa la velocidad de desaparición de *B* mediante la segunda reacción. Este razonamiento cualitativo indica que la selectividad S_p de *B* con respecto a C, se reducirá por transferencia externa de masa. Cuantitativamente, la selectividad puede expresarse como el cociente de las velocidades de formación de *B* y *C*:

$$S_p = \frac{\mathbf{r}_B}{\mathbf{r}_C} = \frac{k_1(C_A)_s - k_2(C_B)_s}{k_2(C_B)_s} \tag{10-24}$$

Las concentraciones superficiales pueden expresarse en términos de valores globales escribiendo los balances de masa para *A* y B. En el caso de *A*:

$$(k_m a_m)_A (C_b - C_s)_A = k_1 C_{A_s}$$

o

$$C_{A_s} = \frac{(k_m a_m)_A}{(k_m a_m)_A + k_1}(C_A)_b \tag{10-25}$$

El componente *B* se forma con la reacción 1 y desaparece con la reacción 2. Por tanto, el balance de masa para *B* es

$$(k_m a_m)_B (C_s - C_b)_B = k_1 (C_A)_s - k_2 (C_B)_s$$

Resolviendo esta expresión en términos de $(C_b)_s$ se obtiene

$$(C_B)_s = \frac{k_1(C_A)_s + (k_m a_m)_B (C_B)_b}{(k_m a_m)_B + k_2}$$

---

[28] Un catalizador adecuado es Pt sobre Al_2O_3.

[29] Para un tratamiento más realista de la isomerización del hexano, véase A. Voorhies, Jr. y G. R. Beecher, Trabajo 20B, 61ava. Reunión Anual del A.I.Ch. E., Los Angeles, Calif., Dic. 1-5, 1968.

Con la Ec. (10-25) para $(C_A)_s$, esta expresión para $(C_B)_s$ se transforma en:

$$(C_B)_s = \frac{\dfrac{k_1(k_m a_m)_A(C_A)_b}{(k_m a_m)_A + k_1} + (k_m a_m)_B(C_B)_b}{(k_m a_m)_B + k_2} \tag{10-26}$$

Las Ecs. (10-25) y (10-26) pueden sustituirse en la Ec. (10-24) para obtener una expresión para S_p en términos de concentraciones globales. El resultado es

$$S_p = \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{C_A}{C_B}\right)_b \left[\frac{1 + k_2/(k_m a_m)_B}{[k_1/(k_m a_m)_B](C_A/C_B)_b + [1/(k_m a_m)_A]\,[(k_m a_m)_A + k_1]}\right] - 1 \tag{10-27}$$

Si no hubiera resistencia a la transferencia de masa, $C_s = C_b$ tanto para A como para B, por lo que la Ec. (10-24) se transforma en

$$S'_p = \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{C_A}{C_B}\right)_b - 1 \tag{10-28}$$

La comparación de las Ecs. (10-27) y (10-28) indica que la selectividad disminuye por causa de los efectos de transporte de masa hasta un grado tal que el término en paréntesis rectangulares de la Ec. (10-27) es inferior a la unidad. A medida que los coeficientes de transferencia de masa tienden al infinito (no hay resistencia a la transferencia de masa), el término entre paréntesis rectangulares tiende a 1 .O, lo que concuerda con la Ec. (10-28).

Para nuestro ejemplo de *isomerización,* $(k_m a_m)_A \approx (k_m a_m)_B = k_m a_m$. Entonces, el término entre paréntesis rectangulares se transforma en

$$\left[\frac{k_m a_m + k_2}{k_1(C_A/C_B)_b + (k_m a_m) + k_1}\right]$$

Esta cantidad será inferior a la unidad para $k_1 > k_2$ en cualquier punto del reactor, es decir, independientemente del valor de $(C_A/C_B)_b$.

Reacciones paralelas — isotérmicas. Considérense las reacciones paralelas con un reactante común (A):

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

donde B es el producto deseado. La selectividad de B con respecto a C está dada por el coeficiente de velocidades

$$S_p = \frac{\mathbf{r}_B}{\mathbf{r}_C} = \frac{k_1(C_A)_s}{k_2(C_A)_s} = \frac{k_1}{k_2} \tag{10-29}$$

Cualesquiera que sean las reducciones de las concentraciones causadas por la transferencia de masa, la Ec. (10-29) muestra que la selectividad no se afecta. De esta forma, la Ec. (10-29) es idéntica a la Ec. (2-74), que ingora los efectos de la transferencia de masa. Para este tipo de reacciones paralelas, la ***velocidad*** disminuye a causa de la transferencia de masa, pero la ***selectividad*** permanece inalterada.

Si las reacciones paralelas son completamente independientes:

$$A \xrightarrow{k_1} B \text{ (deseada)}$$

$$R \xrightarrow{k_2} S$$

La Ec. (10-25) puede usarse para expresar la concentración superficial tanto de A como de R en términos de valores globales. Entonces, la selectividad es

$$S_p = \frac{\mathbf{r}_B}{\mathbf{r}_s} = \frac{k_1 (C_A)_s}{k_2 (C_R)_s} = \left[\frac{(1/k_m a_m)_R + 1/k_2}{(1/k_m a_m)_A + 1/k_1}\right] \frac{(C_A)_b}{(C_R)_b} \tag{10-29a}$$

Para el caso en el que no existen resistencias externas, la selectividad S_p' es

$$S_p' = \frac{k_1}{k_2} \frac{(C_A)_b}{(C_R)_b} \tag{10-29b}$$

Por tanto, el efecto del transporte externo de masa sobre la selectividad está dado por el cociente

$$\frac{(S_p)}{(S_p')} = \left[\frac{(k_m a_m)_R + k_2}{(k_m a_m)_A + k_1}\right] \frac{(k_m a_m)_A}{(k_m a_m)_R} \tag{10-29c}$$

Los dos coeficientes de transferencia de masa serán casi iguales para la mayor parte de los sistemas reaccionantes. Por consiguiente, la selectividad se vera reducida por la transferencia externa de masa cuando $k_1 > k_2$. El efecto para resistencias bajas a la transferencia de masa sera muy pequeño, pues $k_m a_m$ resulta muy alto con respecto a k_1 o k_2, y el cociente en la Ec. (10-29c) tiende a la unidad.

Condiciones no isotérmicas. Las Ecs. (10-27) y (10-29) resultan aplicables cuando las diferencias externas de temperatura son importantes, pero las constantes de velocidad k_1 y k_2 tienen que evaluarse a la temperatura superficial. Entonces, el efecto de la transferencia de calor sobre la selectividad depender8 de las energías de activación de las reacciones. En general, la selectividad aumenta por medio de las resistencias a la transferencia de masa de una reacción exotérmica, cuando la energía de activación E_1 de la reacción deseada es mayor que E_2 para la reacción de subproductos. Por ejemplo, para reacciones paralelas, la Ec. (10-29) nos da

$$S_p = \frac{A_1 e^{-E_1/R_g T_s}}{A_2 \; e^{-E_2/R_g T_s}} \tag{10-30}$$

Si no hubiera resistencia a la transferencia de calor, $T_s = T_b$. Por tanto, la relación de selectividades con y sin considerar las diferencias externas de temperaturas sería

$$\frac{(S_p)_{T_s}}{(S_p)_{T_b}} = \frac{\exp\left[\frac{E_1}{R_g}\left(\frac{T_s - T_b}{T_s T_b}\right)\right]}{\exp\left[\frac{E_2}{R_g}\left(\frac{T_s - T_b}{T_s T_b}\right)\right]} \tag{10-31}$$

Cuando el calor neto de las reacciones es exotérmico, $T_s = T_b$ es positivo. Por tanto, si $E_1 > E_2$, la selectividad a T_s será mayor que la correspondiente a T_b. Para un efecto calorífico neto endotérmico, la transferencia de calor reducirá la selectividad cuando $E_1 > E_2$.

Para reacciones consecutivas se pueden aplicar las mismas conclusiones. Supóngase que la transferencia de masa es importante, y que lo mismo sucede con la transferencia de calor. Entonces, la selectividad disminuye a causa de la resistencia a la transferencia de masa y aumenta debido a la resistencia a la transferencia de calor, siempre y cuando $E_1 > E_2$ y la reacción sea exotérmica. El efecto de la temperatura será el factor dominante para calores de reacción moderados a altos. Como ilustración, supóngase que las condiciones (calores de reacción, coeficiente de transferencia de calor) son tales que $(T_s - T_b) = 25$ °C para un conjunto de reacciones consecutivas. Supóngase también que la resistencia a la transferencia de masa es relativamente baja. Las condiciones externas típicas pueden corresponder a los siguientes valores:

$$(k_m a_m)_A = (k_m a_m)_B = 50 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g catalizador})$$
$$E_1 = 20 \text{ kcal/mol g}$$
$$E_2 = 15 \text{ kcal/mol g}$$
$$A_1 = 6.2 \times 10^8 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g catalizador})$$
$$A_2 = 1.9 \times 10^6 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g catalizador})$$
$$T_b = 500 \text{ K}$$
$$(C_A/C_B)_b = 2.$$

Si se desprecian las transferencias externas tanto de masa como de calor, la Ec. (10-28) indica que la selectividad es

$$S_p = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_b \left(\frac{C_A}{C_B}\right)_b - 1$$
$$= \frac{6.2 \times 10^8 \exp[-20{,}000/R_g(500)]}{1.4 \times 10^6 \exp[-15{,}000/R_g(500)]}(2) \quad 1$$
$$= 4.2 \quad 1 = 3.2$$

Los efectos combinados de las transferencias de masa y de calor están dados por la Ec. (10-27), con k_1 y k_2 evaluados a $T_s = 525$ K. Estos valores son $k_1 = 2.87$ y $k_2 = 1.07$ cm³/(s)(g catalizador). Por consiguiente,

$$S_p = \frac{2.87}{1.07}(2)\left[\frac{1 + (1.07)/50}{(2.87/50)(2) + (50 + 2.87)/50}\right] - 1$$

$$= 5.36[0.87] - 1 = 3.7$$

El término entre paréntesis rectangulares indica que el efecto de la transferencia de masa consiste en reducir la selectividad en aproximadamente un 13% [1 contra 0.871. Sin embargo, el efecto de la temperatura es una reducción de S_p en (5.36 − 4.2)/4.2 o 30%. El resultado neto es un incremento de 3.2 a 3.7.

REACTORES DE LECHO FLUIDIFICADO

En un reactor de lecho fijo, las partículas del catalizador son relativamente grandes y estacionarias. En contraste, en un reactor de lecho fluidificado, Fig. 1-8, las partículas pequeñas (50 a 250μ) se desplazan de una manera que depende de la velocidad del fluido reaccionante. La Fig. 10-6[30] muestra la diversidad de comportamientos de las partículas en un tubo vertical a través del cual fluye el fluido. A velocidades bajas, las partículas no se perturban, por lo que, en esencia, se produce un comportamiento de lecho fijo. En el otro extremo, la velocidad es tan alta que las partículas se elevan hacia la parte superior del reactor con el fluido.[31] En estas condi-

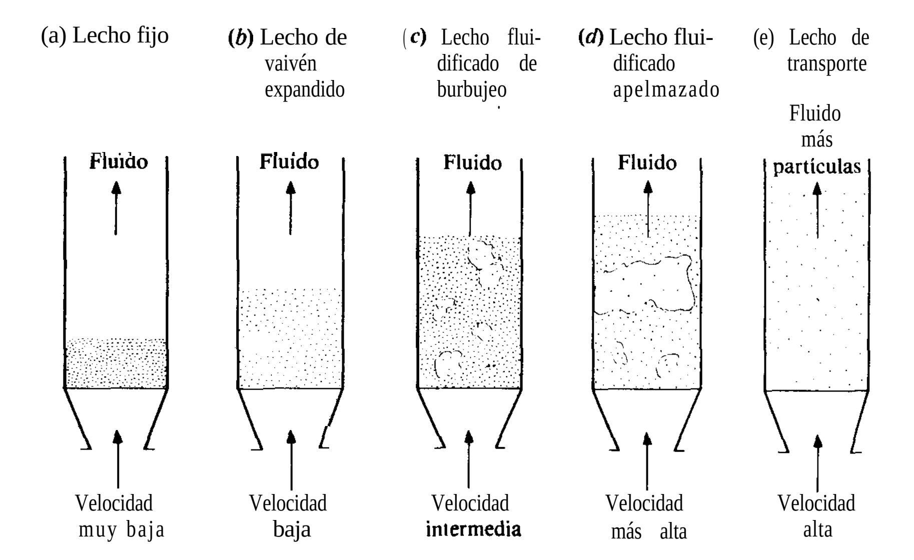


Fig. 10-6 Movimiento de las partículas en un reactor de flujo tubular.

[30] Adaptado de la Fig. 1, Cap. 1, "Fluidization Engineering," Daizo Kunii y Octave Levenspiel, John Wiley & Sons, New York, 1969.

[31] F. A. Zenz y D. F. Othmer, "Fluidization and Fluid-Particle Systems," Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.

ciones, el sistema opera como reactor de transporte o de línea de transferencia. En la mayoría de los reactores catalíticos de ***lecho fluidificado,*** el fluido es un gas y las condiciones normales de operación consisten en un régimen de burbujeo. En estas condiciones, el gas se desplaza a través del reactor de dos maneras: como "burbujas" que contienen relativamente pocas partículas de sólidos y que se mueven con más rapidez que la velocidad promedio, y como base continua "densa" o de "emulsión" en la que la concentración de partículas es alta.[32] Kunií y Levenspiel[33] han descrito este comportamiento en términos del modelo de lecho de burbujeo, y este modelo ha sido usado para el diseño de reactores.[34] Posteriormente, en el Cap. 13, se considerará el problema de diseño. En esta sección estamos interesados en las velocidades de transferencia de masa y de calor entre el fluido y las partículas sólidas.

10-6 Transferencia de masa y de calor partícula-fluido

Una de las características importantes de los lechos fluidificados es la casi total uniformidad de temperatura que se logra en todo el reactor. Esto se debe al mezclado en la fase de emulsión, causado por las burbujas de gases, y a la gran área de transferencia de calor por unidad de masa de catalizador, que está asociada con las partículas pequehas. Esta misma gran área también está disponible para la transferencia de masa. Por consiguiente, las diferencias de temperatura y concentración entre el fluido y la superficie de la partícula suelen ser insignificantes. Esto contrasta notablemente con el resultado de los reactores de lecho fijo, aun cuando los ***coeficientes*** de transferencia de masa y de calor en los lechos fluidificados son inferiores a los de lecho fijo. Como resultado, los efectos externos de concentración y temperatura no son muy significativos en el diseño de reactores de lecho fluidificado. El problema más importante es el de tomar en cuenta el efecto de derivación del catalizador por las burbujas de gas y la transferencia de masa entre la burbuja y las fases densas, tal como se discute en el Cap. 13.

Kunii y Levenspiel[35] han resumido los datos disponibles de transferencia de masa y de calor en forma de gráficas de números de Sherwood y Nusselt en función del número de Reynolds. Algunos resultados típicos son los de Chu y cols.,[36] que pueden expresarse en términos de factores j como

$$j_D \text{ o } j_H = 1.77\left[\frac{d_pG}{\mu(1-\varepsilon_B)}\right]^{-0.44} \tag{10-32}$$

para el intervalo $30 < d_pG/\mu(1-\epsilon_B) < 5000$. En este caso, j_D y j_H se definen en las Ecs. (10-9) y (10-11), y

[32] J. J. van Deempter, *Chem. Eng. Sci.*, 13, 343 (1961).
[33] op. cit.
[34] J. F. Davidson y D. Harrison, en "Fluidized Solids", Cambridge University Press, London, 1963, también propusieron un modelo de fases de burbujas y de emulsión para describir el comportamiento de los reactores de lecho fluidificado.
[35] Op. cit.
[36] J. C. Chu, J. Kaiil y W. A. Wetterath, *Chem. Eng. Prog.*, 49, 141 (1953).

ϵ_B = fracción de espacios vacíos en el lecho
G = velocidad superficial de masa
d_p = tamaño promedio de las partículas

Esta correlación está basada en datos tanto para lechos líquido-solido como para gas-sólido.

Ejemplo 10-5. Estime la relación de velocidad de transferencia de masa por unidad de volumen para reactores de lecho fijo y de lecho fluidificado con condiciones de operación razonables. Supóngase que las condiciones son:

	Lecho fluidificado	Lecho fijo
Tamaño de partícula, d_p, cm	0.0063 (250 mallas)	0.635 (¼ plg)
Fracción de espacios vacíos del lecho, ϵ_B	0.90	0.40
Velocidad de masa del fluido, G g/(cm²)(s)	0.02	0.10

SOLUCIÓN: La velocidad de transferencia de masa por unidad de volumen de reactor en forma de la Ec. (10-1) es:

$$\mathbf{r}_v = \rho_p(1-\varepsilon_B)\mathbf{r}_p = \rho_p(1-\varepsilon_B)k_m a_m(C_b - C_s) \tag{A}$$

donde ρ_p es la densidad de las partículas en sí mismas. Para partículas esféricas de diámetro d_p, el área externa por unidad de masa, a_m, es de $6/d_p\rho_p$. Por consiguiente, la Ec. (A) se transforma en

$$\mathbf{r}_v = \frac{6(1-\varepsilon_B)}{d_p} k_m(C_b - C_s) \tag{B}$$

La relación de las velocidades de transferencia de masa puede obtenerse usando la Ec. (10-9) para k_m en la Ec. (B). Para el mismo fluido y la misma diferencia de concentraciones, el resultado es,

$$\frac{\mathbf{r}_{\text{fluido}}}{\mathbf{r}_{\text{fijo}}} = \frac{[(1-\varepsilon_B)/d_p]_{\text{fluido}}(Gj_D)_{\text{fluido}}}{[(1-\varepsilon_B)/d_p]_{\text{fijo}}(Gj_D)_{\text{fijo}}} \tag{C}$$

Sustituyendo j_D por las Ecs. (10-32) y (10-10),

$$\frac{\mathbf{r}_{\text{fluido}}}{\mathbf{r}_{\text{fijo}}} = \frac{[1.77(1-\varepsilon_B)^{1.44}G^{0.56}d_p^{-1.44}]_{\text{fluido}}}{[(0.458/\varepsilon_B)(1-\varepsilon_B)G^{0.593}d_p^{-1.407}]_{\text{fijo}}} \tag{D}$$

Sustituyendo valores numéricos,

$$\frac{\mathbf{r}_{\text{fluido}}}{\mathbf{r}_{\text{fijo}}} = 32$$

Por consiguiente, la velocidad de transferencia de masa entre la partícula y el fluido para un lecho fluidificado, puede ser de un orden de magnitud mayor que la de un lecho fijo. Con esta alta velocidad de transporte, resulta evidente que el valor de $C_b - C_s$, calculado con los métodos descritos en la Sec. 10-3, será despreciable. Para las diferencias externas de temperatura se aplica un resultado similar.

REACTORES DE SUSPENSION

Todo lo estudiado en este capítulo corresponde a transporte externo para sistemas de dos fases, un fluido y un catalizador sólido. Cuando existen reactantes tanto volátiles como no volátiles, o cuando se requiere un disolvente líquido para todos los reactantes gaseosos, se necesitan reactores de tres fases. Algunos ejemplos son la hidrogenación de aceites con un catalizador de níquel, la oxidación de líquidos (o contaminantes disueltos en líquidos) con catalizadores de óxidos metálicos y la polimerización de etileno o propileno en una suspensión de partículas de catalizador sólido en ciclohexano líquido. Los efectos de transporte externo pueden ser especialmente importantes en los reactores de tres fases, debido a que existen mas etapas de interfase; el reactante gaseoso debe transferirse de gas a líquido y después de líquido al catalizador sólido antes de que se verifique la reacción.

Las dos formas comunes de reactores de tres fases son los tipos de suspensión[37] y de lecho percolador descritos previamente en el Cap. 1 (Fig. 1-6). El diseño de reactores de tres fases consiste en las dos etapas usuales asociadas con los sistemas heterogéneos: formulación de una expresión para la velocidad global de la reacción, aplicable a cualquier localización, seguida del uso de esta expresión para predecir el funcionamiento general del reactor. Usando la velocidad global, la segunda etapa puede llevarse a cabo con los procedimientos de reactores homogéneos presentados en los Caps. 3 a 5. En este capítulo sólo discutiremos la primera etapa, que toma en cuenta el transporte externo, para formular una ecuación global de velocidad, primero para reactores de suspensión y después para lechos percoladores. Después, en el Cap. 13, se considera la predicción del funcionamiento del reactor.

La característica distintiva de un reactor de suspensión es que existen partículas *pequeñas* ($\sim 100\mu$) de catalizador suspendidas en un líquido. En un sistema de tres fases, las burbujas de gas se elevan a través de la suspensión agitada, tal como lo indica la Fig. 10-7. A diferencia del lecho fluidificado, existe poco movimiento relativo entre las partículas y el fluido, aun cuando el fluido se agite mecánicamente. Las partículas tienden a moverse con el líquido. La disminución del coeficiente de transferencia de masa se debe al tamaño pequeño de las partículas, a su baja difusividad en los líquidos, y a la poca velocidad relativa. Por consiguiente, la transferencia externa de masa puede retardar significativamente la velocidad global. No obstante, la

---

[37] Otra forma del reactor de suspensión es el de tipo de dos fases en el que todos los reactantes son líquidos.

[38] El término lecho percolador significa un flujo hacia abajo de corrientes concurrentes de gas y liquido sobre un lecho fijo de partículas catalíticas (véase la Fig. 1-6*b*). Otras posibles alternativas de los reactores de tres fases son el flujo de líquido hacia abajo a contracorriente del flujo de gas y el de corrientes concurrentes hacia arriba tanto de gas como de líquido.

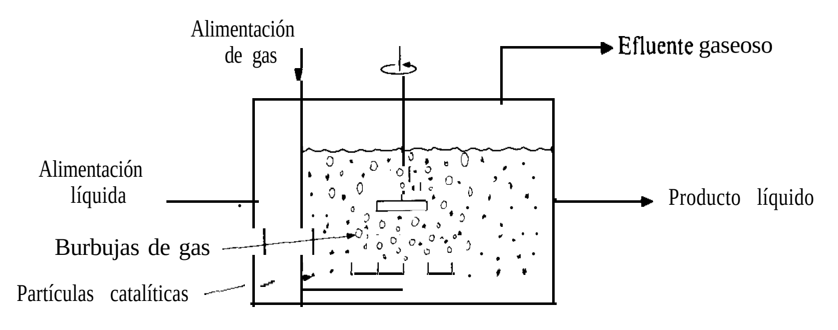


Fig. 10-7 Reactor de suspensión de tres fases.

conductividad térmica de los líquidos, que es relativamente alta, incrementa el coeficiente de transferencia de calor. Esto, aunado al pequeño calor de reacción por unidad de *volumen* de la suspensión, significa que existe muy poca diferencia de temperaturas entre la partícula y el líquido. Por tanto, las diferencias externas de temperatura generalmente pueden despreciarse en los reactores de suspensión. Nótese la importancia relativa de los efectos de la transferencia de calor y de masa en las suspensiones, en contraste con las que tienen en los reactores de lecho fijo.[39]

Para la transferencia de calor y de masa entre la burbuja de gas y el líquido se presenta una situación similar La velocidad de la burbuja con respecto al líquido puede ser grande, pero el área de transferencia de masa con respecto a la de las partículas suele ser bastante pequeña.[40] Por consiguiente, la transferencia de masa burbuja-líquido también puede retardar significativamente la velocidad global.

Resulta razonable suponer que el líquido y las partículas de catalizador de un reactor de suspensión están bien mezclados (como en un tanque con agitación). Sin embargo, las burbujas de gas se elevan a través del líquido sin mezclarse por completo. Por consiguiente, la concentración de reactante gaseoso en la burbuja cambiará con la posición (a menos que el gas sea un componente puro como en las hidrogenaciones). Como resultado, la velocidad global puede cambiar con respecto a la posición vertical en el reactor." La reacción total *en unaposición* consiste en los siguientes procesos en serie:[42]

[39] Para otros tratamientos de reactores de suspensión véanse C. N. Satterfield y T. K. Sherwood, "The Role of Difusion in Catalysis", Págs. 43-45, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1963; C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Págs. 107-122, Massachussetts Institute of Technology Press, Cambrigde, Mass. 1970; Y. T. Shah, "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", Págs. 133-135, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.

[40] Para un intervalo amplio de condiciones de operación, la velocidad vertical de elevación de las burbujas a través del líquido es del orden de 20 cm/s. Además, el diámetro de las burbujas es 1-3 mm (mucho mayor que el tamaño de las partículas) y varía muy poco [D. Misic y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 380 (1971)]. Por tanto, la superficie de burbujas por unidad de volumen de suspensión puede ser mucho menor que la superficie de las partículas.

[41] Cuando no hay fase gaseosa, es decir, si sólo existen reactantes líquidos y la suspensión está bien mezclada, la velocidad global es igual en todo el reactor.

[42] Para una reacción irreversible. Para el caso reversible, tiene que adicionarse el proceso inverso de transporte para el reactante limitante.

1. Transferencia de masa de la concentración global en la burbuja de gas a la interfase burbuja-líquido.
2. Transferencia de masa de la interfase de la burbuja a la fase líquida global.
3. Mezclado y **difusión** en el líquido global.
4. Transferencia de masa a la superficie externa de las partículas catalíticas.
5. Reacción en la superficie **catalítica.**[43]

Tal como se mencionó, la elevación de las burbujas a través del líquido, junto con la **agitación** mecánica, suele ser suficiente para lograr condiciones uniformes en el líquido global. Por lo tanto, se puede despreciar la resistencia de la etapa **3.**[44] La velocidad global puede expresarse en términos de las concentraciones globales conocidas, escribiendo ecuaciones de velocidad. para cada una de las cuatro etapas remanentes. Las velocidades de todas estas etapas son idénticas cuando se trata de un estado estable, y esta igualdad permite eliminar las incógnitas de las concentraciones interfaciales. El procedimiento es igual al que se usó en el desarrollo de la **Ec.** (10-5) para una sola etapa de transferencia de masa. De manera análoga a dicha situación, solamente se puede escribir una ecuación simple explícita para la velocidad global cuando se trata de una **reacción** de primer orden en la superficie **catalítica.**[45] Si hacemos la suposición de que se trata de una reacción catalítica irreversible de primer orden, la velocidad por unidad o volumen de suspensión libre de burbujas puede escribirse como

$$\mathbf{r}_v = k a_c C_s \quad \text{reacción en la superficie} \qquad (10\text{-}33)$$

donde a_c = área externa de las partículas catalíticas por unidad de volumen de líquido (libre de burbujas)
k = constante de velocidad de primer orden
C_s = concentración del reactante (hidrógeno) en la superficie externa de la partícula catalítica

Las velocidades de los tres procesos de transferencia de masa pueden expresarse como

$$\mathbf{r}_v = k_g a_g (C_g - C_{ig}) \quad \text{gas global a la interfase de la burbuja} \qquad (10\text{-}34)$$

$$\mathbf{r}_v = k_L a_g (C_{iL} - C_L) \quad \text{interfase de la burbuja al líquido global} \qquad (10\text{-}35)$$

$$\mathbf{r}_v = k_c a_c (C_L - C_s) \quad \text{líquido global a la superficie catalítica} \qquad (10\text{-}36)$$

donde a_g es el área interfacial burbuja-líquido por unidad de volumen de líquido libre de burbujas, y k_g, k_L, y k_c son los coeficientes apropiados de transferencia de

---

[43] Puesto que en este capítulo sólo nos interesan las resistencias externas (con respecto a la partícula catalítica), no se incluyen las resistencias dentro de la partícula catalítica porosa. Las partículas son inherentemente pequeitas, por lo que la resistencia a la transferencia de masa en su interior puede no ser importante. En el Cap. ll se dan las condiciones para establecer la importancia de dichas resistencias internas.

[44] Esta conclusión ha sido verificada experimentalmente por H. Kolbel y W. Siemes [*Umschau, 24, 746* (1957)]; *y* por W. Siemes *y* W. Weiss [*Dechema Monographien, 32,* 451 (1959)].

[45] En las reacciones de hidrogenación, la baja solubilidad del hidrógeno suele significar que éste es el componente limitante. Entonces, es lógico suponer un comportamiento de primer orden.

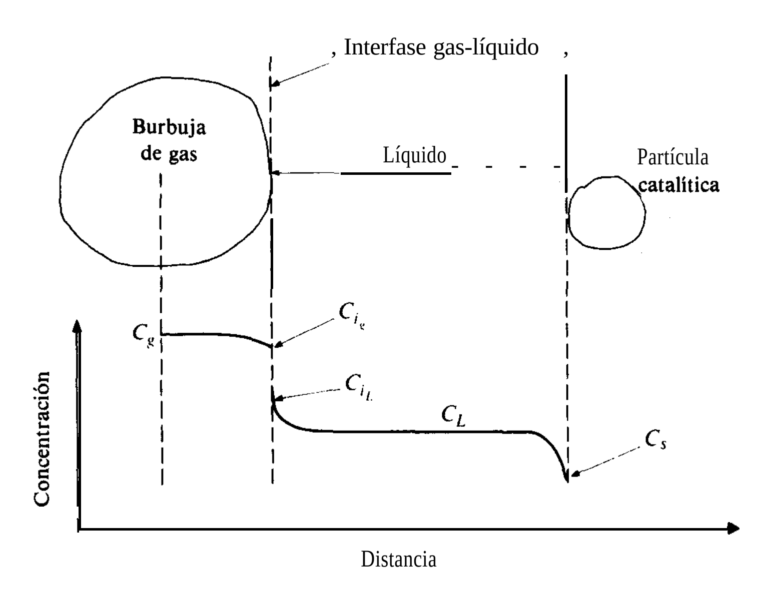


Fig. 10-8 Perfiles de concentración en un reactor de suspensión.

masa. En la Fig. **10-8** se muestran esquemáticamente las diversas concentraciones **para** una combinación unitaria burbuja-partícula. Si existe equilibrio en la fase burbuja-líquido, C_{ig} y C_{iL} están relacionadas por medio de la ley de **Henry,**[46]

$$C_{i_g} = HC_{i_L} \tag{10-37}$$

Estas cinco ecuaciones pueden combinarse para eliminar C_{ig}, C_{iL}, C_L y C,. Entonces, la velocidad puede expresarse exclusivamente en términos de la concentración **reactante** en el gas:

$$\mathbf{r}_v = k_0 a_c C_g \tag{10-38}$$

Y

$$\frac{1}{k_0} = \frac{a_c}{a_g}\frac{1}{k_g} + \frac{a_c}{a_g}\frac{H}{k_L} + H\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k}\right) \tag{10-39}$$

La **Ec.** (10-39) muestra que k_0 *global* es una función de los tres coeficientes de transferencia de masa, de la velocidad específica de reacción k y de la relación de áreas a_c/a_g. La velocidad aumentar8 a medida que esta relación disminuya, lo que corresponde a un incremento de la concentración de las burbujas de gas en la suspensión.

[46] Para una relación lineal déla solubilidad. Algunas veces es mas apropiado usar una ecuación de tipo Freudlich [similar a la **Ec. (7-21)]**. Este es el caso para la solubilidad en agua de **bióxido** de azufre, incluso a concentraciones bajas [Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 664 **(1975)]**.

La velocidad se incrementa al aumentar la concentración de partículas catalíticas en la suspensión, puesto que esto incrementa a_c en la Ec. (10-38). Cuando la concentración de catalizador es baja, existe suficiente suministro de reactante disuelto para que la transferencia de masa a cada partícula sea independiente del número de partículas. En estas circunstancias, la velocidad global es lineal con respecto a la concentración de catalizador (partículas por unidad de volumen del reactor), puesto que a_c en la Ec. (10-38) es directamente proporcional a esta concentración. A medida que la concentración de catalizador aumenta a valores más altos, se presenta una competencia entre las partículas por el reactante y la velocidad llega a estabilizarse en un límite máximo.

La constante de velocidad k es sensible a la temperatura y, en principio, puede asociarse con la temperatura de la partícula catalítica. Sin embargo, tal como ya se mencionó, la temperatura del catalizador es esencialmente la misma que la del líquido. Por consiguiente, las diferencias externas de temperatura no suelen ser importantes en los reactores de suspensión.

No todas las cuatro resistencias indicadas en la Ec. (10-39) son importantes en todos los casos. Por ejemplo, en las hidrogenaciones, generalmente se usa hidrógeno puro como reactante. Entonces, no hay resistencia a la difusión del gas global (en la burbuja) a la interfase burbuja-líquido. Además, para gases ligeramente solubles, predomina la resistencia a la transferencia de masa del lado del líquido. Para estas condiciones, $C_g = C_{ig}$ y la Ec. (10-39) se reduce a

$$\frac{1}{k_0 H} = \frac{a_c}{a_g}\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \qquad (10\text{-}40)$$

Aun cuando el reactante gaseoso esté en una mezcla con otros componentes de las burbujas, k_g resulta mucho mayor que k_L/H, por lo que se puede aplicar la Ec. (10-40). En este caso, algunas veces es aconsejable definir la velocidad en términos de la concentración de la fase líquida en equilibrio con C_g, esto es, $(C_L)_{eq}$. Puesto que $C_{ig} = C_g = H(C_L)_{eq}$, la Ec. (10-38) puede escribirse como

$$\mathbf{r}_v = k_0 H a_c (C_L)_{eq} \qquad (10\text{-}41)$$

donde $k_0 H$ está dada por la Ec. (10-40).

Si el catalizador es muy activo,[47] k será mucho mayor que k_c o k_L/H. Entonces, la velocidad global está determinada por los coeficientes de transferencia de masa k_L y k_c. En contraste, para algunos sistemas químicos con concentraciones normales de burbujas y partículas, los tres coeficientes de velocidad, k_L, k_c y k pueden ser importantes.[48] En cualquier caso, los parámetros importantes para el transporte de masa son k_L y k_c. En las Secs. 10-7 y 10-8 se resumen los datos disponibles para estos coeficientes.

[47] Por ejemplo, el níquel es un catalizador muy activo, cuando está muy finamente dividido, para muchas reacciones de hidrogenación.

[48] Por ejemplo, en la oxidación catalítica de SO_2 a SO, en una suspensión acuosa de carbón activado a 25 °C [Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 670 (1975)].

10-7 Coeficientes de transferencia de masa: burbuja gaseosa a liquido (k_L)

Los datos para el coeficiente k_g de la Ec. (10-39) son bastante escasos. Por fortuna, pocas veces se requieren valores precisos. Aun en los casos en los que la burbuja es una mezcla de gases, la principal resistencia al transporte, para gases ligeramente solubles, está en el líquido. Por consiguiente, k_L suele ser el coeficiente importante en la transferencia de masa burbuja a líquido. Existen varios estudios y correlaciones experimentales para k_L.[49-53] Su valor depende en parte de la geometría del reactor (especialmente las dimensiones del agitador y de los deflectores) y de la propia velocidad del agitador. En una de estas correlaciones, los efectos se explican en términos de una ligera dependencia con respecto a la velocidad de disipación de la energía usando la ecuación dimensional

$$k_L = 0.592\, \mathscr{D}_A^{1/2}(\sigma/\nu)^{1/4} \tag{10-42}$$

La velocidad de disipación de la energía σ por unidad de masa de líquido en [erg/(s)(g)], está dada por

$$\sigma = \frac{N_p \rho_L N^3 D_I^5}{W}\phi \tag{10-43}$$

donde D,= diámetro de la flecha, cm
Ya = difusividad molecular del reactante en el líquido, cm^2/s
ν – viscosidad cinemática, cm^2/s
k_L = coeficiente de transferencia de masa del lado líquido, cm/s
N = velocidad de la flecha en rps
w = masa del líquido en la suspensión, g
N_p = número de potencia, definido por la expresión

$$N_p = \frac{P}{\rho_L N^3 D_I^5} \tag{10-44}$$

Este número depende del diseño (número y tamaño) de los deflectores y de la geometría de los mismos, así como del recipiente, pero suele ser del orden de aproximadamente 10. P corresponde a la entrada de energía, erg/s.

ϕ = factor de corrección ($0 < \phi < 1$) para tomar en cuenta la disminución de la velocidad de disipación de energía debida a las burbujas de gas. Para $Q/ND_I^3 < 0.035$, Calderbank[54] proporciona la siguiente expresión

[49] P. H. Calderbank y M. B. Moo-Young, *Chem. Eng. Sci.*, **16, 39 (1961).**
[50] B. D. Ptasher y G. B. Wills, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **12, 351 (1973).**
[51] P. H. Calderbank, *Trans. Inst. Chem. Eng. (London), 37,* 173 (1959).
[52] D. Misic y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10, 380 (1971).**
[53] V. A. Juvekar y M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 825 (1973).
[54] P. H. Caldetbank, *Trans. Inst. Chem. Eng., 36, 443* (1958).

$$\phi = 1 - 12.6Q/ND_I^3 \tag{10-45}$$

donde Q es la velocidad de flujo de gas (cm³/s).

Este método de correlación parece explicar las variaciones de la velocidad de la flecha, de los deflectores y de la geometría de la flecha, pero requiere medir la velocidad de disipación de energía determinando el momento de torsión del agitador.

En ausencia de una agitación mecánica y para burbujas cuyo diámetro sea inferior a 2.5 mm (que es el intervalo usual de tamaños para reactores de suspensión), se dispone[55] de la siguiente correlación

$$k_L\left(\frac{\mu_L}{\rho_L\mathscr{D}}\right)^{2/3} = 0.31\left(\frac{\Delta\rho\mu_L g}{\rho_L^2}\right)^{1/3} \tag{10-46}$$

donde AP = diferencia de densidades entre la fase líquida y las burbujas de gas, g/cm³
μ_L = viscosidad de la fase líquida, g/(cm)(s)
g = aceleración de la gravedad, g/(s)²
ρ_L = densidad de la fase líquida, g/cm³
k_L = coeficiente de transferencia de masa, cm/s

Esta correlación corresponde a burbujas que se elevan a través de la fase líquida debido a la fuerza de la gravedad. La Ec. (10-46) se ha aplicado con bastante éxito al transporte de burbujas al líquido en sistemas que contienen partículas catalíticas en forma de suspensión.[56]

En ausencia de fuerzas gravitacionales, la transferencia de masa de una burbuja estacionaria se produce por difusión molecular a través del líquido estacionario circundante. Entonces, el ***número de Sherwood*** es Sh = $d_b k_1/\mathscr{D} = 2$, donde d_b *es* el diámetro de la burbuja. Se han desarrollado otras correlaciones para modificar esta relación e incluir el efecto de la turbulencia en la fase líquida, inducida por la agitación mecánica o la fuerza de gravedad. Hughmark[57] ha propuesto este tipo de correlación para el número de Sherwood cuando la turbulencia se debe a la fuerza de gravedad. Tanto la Ec. (10-46) como la correlación de Hughmark corresponden a reactores de tipo columna, donde las burbujas de gas se elevan a una altura apreciable.

Ejemplo 10-6. Uno de los métodos para determinar los coeficientes de transferencia de masa de la burbuja de gas al. líquido, k_L, consiste en introducir una función escalonada del componente transferible, *A*, en la corriente de gas que se alimenta al reactor de suspensión (Fig. 10-7). La variación con el tiempo de la presión parcial p_L del componente en la corriente de efluente de gas, es una función de la velocidad y de las propiedades de equilibrio del sistema. Si no están presentes partículas catalíticas, de tal manera que las burbujas de gas se eleven

[55] P. H. Calderbank, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **37**, 173 (1959).
[56] T. Matsuura, Disertación doctoral, Technische Universitat Berlin, Berlin, 1965.
[57] G. A. Hughmark, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. Quart.*, *6*, 218 (1967).

solamente a través del líquido, la relación de p_L con el tiempo depende exclusivamente de k_L y de la solubilidad de A.

A. Deduzca una ecuación para la fracción $(p_0 - p_L)/p_0$, de la extracción de A de las burbujas de gas en función de t, para un líquido bien agitado cuya altura es L. Suponga que las burbujas de gas, que contienen una baja concentración de A, no producen coalescencia y que tienen un flujo tapón. Suponga también que A es ligeramente soluble en el líquido y que su solubilidad obedece la ley de Henry, $p = H_p C_L$.[58] En el tiempo requerido para que una burbuja se mueva a través del líquido, la variación de concentración de A en dicha burbuja es alta, pero el cambio de concentración en el líquido es despreciable. No existen ni alimentación ni efluente líquido (el sistema líquido es por lotes).

B. Se usó el sistema dinámico[59] para determinar k_L para la transferencia de benceno de las burbujas de gas al agua a 24 °C y una atmósfera de presión. A $t = 0$, la corriente de helio que se burbujea a través del agua se cambia a una corriente de $He\text{-}C_6H_6$. Después de hacer esto, se mide continuamente la concentración de benceno en el gas efluente en función del tiempo.

En la Tabla 10-4 se muestran los resultados experimentales para una corrida. La relación V_B (la retención de gas), es un parámetro clave que se obtiene de la velocidad de flujo de gas Q y la velocidad de la burbuja v_B. La retención total de gas en el volumen de líquido V_L es $V_B V_L$. Esta retención total también es igual al producto de la velocidad de flujo de gas y del tiempo de residencia de la burbuja L/v_B.

$$V_B V_L = QL/v_B$$

Tabla 10-4 Absorción de benceno de burbujas de gas a agua líquida (24 °C).

Tiempo, min	$(p_0 - p_L)/p_0$
1.5	0.68
3.5	0.47
6.5	0.30
8.0	0.23
12	0.15
16	0.092
18	0.060
23	0.039
25	0.019
33	0.015
38	0.011

[58] Nótese que esta definición de la ley de Henry está en términos de la presión parcial del gas, y no de concentraciones como en la Ec. (10-37).
[59] D. M. Misic y J. M. Smith, op. cit.

o

$$V_B = \frac{QL}{v_B V_L}$$

para la corrida considerada, V_L = 50 cm^3 (50 x 10^{-6} m^3) y Q = 50.7 cm^3/min (8.45 x 10^{-7} m^3/s). La velocidad vertical de la burbuja V_B = 22.5 cm/s (0.225 m/s). Además, L = 6.0 cm (0.06 m). El diámetro promedio de la burbuja era de 1.8 mm (1.8 x 10^{-3} m). Calcule k_L para esta corrida.

SOLUCIÓN:

A. Para el gas ligeramente soluble A, la concentración C_{iL} (véase la Fig. 10-7) en la interfase burbuja-líquido, estará en equilibrio con la presión p_g en el gas global de la burbuja. Por consiguiente, $C_{iL} = p_g/H_p$. Entonces, la Ec. (10-35) para la velocidad de transferencia de masa de la burbuja de gas al líquido, por unidad de volumen del líquido libre de burbujas es:

$$\mathbf{r} = k_L a_g \left(\frac{p_g}{H_p} - C_L \right) \tag{A}$$

El balance de masa de A en la fase gaseosa, basado en la Ec. (3-1), es[60]

$$-v_B V_B \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p_g}{\partial z} \right) - \mathbf{r} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V_B p_g}{RT} \right) \tag{B}$$

El primer término representa el flujo específico mola1 neto de entrada y de salida del elemento de volumen, y el último término es la acumulación de A en las burbujas de gas dentro del elemento de volumen. La velocidad vertical de la burbuja, v_B, y el volumen de burbujas por unidad de volumen de líquido, V_B, serán constantes para concentraciones diluidas y tamaños de burbujas pequeñas. Además, la temperaturs no varía. Puesto que la concentración del líquido no cambia significativamente con el tiempo de residencia de la burbuja, pero la variación de p_g es grande. se puede despreciar el término de acumulación en la Ec. (B). Entonces, con la Ec. (A) para r, se tiene,

$$-\left(\frac{v_B V_B}{RT} \right) \frac{dp_g}{dz} = k_L a_g \left(\frac{p_g}{H_p} - C_L \right) \tag{C}$$

Puesto que C_L es constante con respecto a z (líquido bien agitado), la Ec. (C) puede integrarse desde la entrada de la burbuja, $z = 0$, $p_g = p_0$, hasta cualquier altura del líquido z donde la presión parcial es $p(z)$. El resultado es

$$p(z) = H_p C_L + (p_0 - H_p C_L) \exp\left[- \frac{k_L a_g RTz}{H_p V_B v_B} \right] \tag{D}$$

[60] En un elemento de volumen correspondiente a un recipiente de altura dz y un área de sección transversal unitaria.

Para poder expresar la Ec. (D) en términos del tiempo, es necesario conocer la forma en que la concentración de A en el líquido varía con el tiempo. Para hacer esto se establece un balance de masa para el volumen total del líquido libre de burbujas. De acuerdo con la Ec. (3-1),

$$\frac{V_L}{L}\int_0^L k_L a_g\left(\frac{p(z)}{H_p} - C_L\right) dz = V_L \frac{\partial C_L}{dt} \tag{E}$$

El primer término representa la velocidad total de transferencia de masa de la burbuja de gas al líquido, y el segundo es la acumulación de A en el líquido; donde V_L es el volumen total del líquido. Introduciendo el valor de p(z) de la Ec. (D) en el lado izquierdo de la Ec. (E), e integrando con respecto a z, se obtiene una expresión para dC_L/dt en función de C_L. Esta ecuación diferencial puede integrarse de $C_L = 0$ hasta $t = 0$, y así obtener la siguiente expresión para $C_L(t)$

$$C_L(t) = \frac{p_0}{H}\left[1 - \exp\left\{-k_L a_g\left(\frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha}\right)t\right\}\right] \tag{F}$$

donde α es el parámetro dimensional

$$\alpha = \frac{k_L a_g RTL}{H_p V_B v_B} \tag{G}$$

Para obtener p_L, se aplica la Ec. (D) cuando z = L con C_L expresada en términos del tiempo por medio de la Ec. (F). El resultado puede reordenarse para obtener una ecuación para la fracción de A que el líquido extrae de las burbujas de gas:

$$\frac{p_0 - p_L}{p_0} = (1 - e^{-\alpha}) \exp\left[-k_L a_g \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha} t\right] \tag{H}$$

La Ec. (H) es el resultado deseado; expresa $p_L(t)$ en términos de la constante de solubilidad H_p y del coeficiente de transferencia de masa k_L.

B. La Ec. (H) sugiere que al graficar los datos de p_L en función del tiempo en forma de ln $[(p_0 - p_L)/p_0]$ en función de t, debe producirse una linea recta con una pendiente igual a

$$-k_L a_g(1 - e^{-\alpha})/\alpha.$$

Por consiguiente, es posible determinar un valor de α a partir de datos experimentales de $(p_0 - p_L)/p_0$ en función de t. De esta manera, se puede calcular k_L con base en la Ec. (G), siempre y cuando se conozca H_p. En la Fig. 10-9 se muestran los datos graficados de esta manera. La pendiente es -2.8 x $10^{-3}(s)^{-1}$

Las mediciones de solubilidad[61] para el C_6H_6 en agua a 24 °C dan H_p = 4.85 x 10^3 atm(cm)^3/(mol g) [0.491(kPa)(m^3)/mol kg)]. La relación del área interfacial al volumen de burbujas para burbujas de 1.8 mm es

[61] D. M. Misic y J. M. Smith, op. cit.

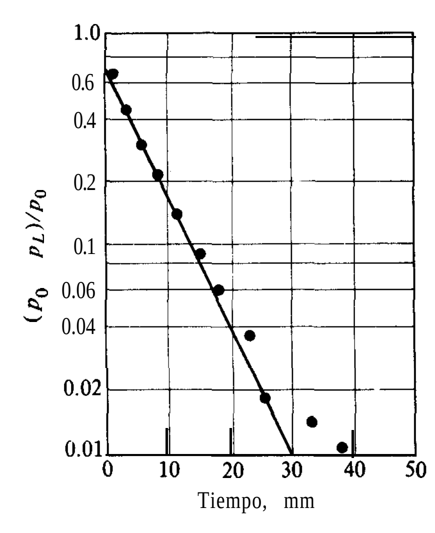


Fig. **10-9** Fracción de benceno absorbido en agua de burbujas de helio-benceno gaseoso.

$$\frac{a_g}{V_B} = \frac{\pi d_b^2}{\pi d_b^3/6} = 33.4\ \text{cm}^{-1}\ (33.4 \times 10^2\ \text{m}^{-1})$$

El propio volumen de burbujas es

$$V_B = \frac{QL}{t_B V_L} = \frac{50.7(1/60)6.0}{22.5(50)} = 4.51 \times 10^{-3}$$

Entonces,

$$a_g = 33.4(4.51 \times 10^{-3}) = 0.151\ \text{cm}^{-1}\ (15.1\ \text{m}^{-1})$$

Con estos valores, la Ec. (G) nos da para α:

$$\alpha = \frac{0.151(82.05)(273 + 24)6.0}{4.85 \times 10^3(4.51 \times 10^{-3})(22.5)} k_L$$

$$= 44.9 k_L$$

A partir de la pendiente conocida de la línea de la Fig. 10-9:

$$\text{Pendiente} = -2.8 \times 10^{-3} = -\frac{k_L a_g(1 - e^{-\alpha})}{\alpha}$$

$$= -\frac{0.151 k_L(1 - e^{-44.9 k_L})}{44.9 k_L}$$

o

$$1 - e^{-44.9 k_L} = \frac{44.9(2.8 \times 10^{-3})}{0.151} = 0.833$$

$$k_L = 4.0 \times 10^{-2}\ \text{cm/s}\ (4.0 \times 10^{-4}\ \text{m/s})$$

Podemos usar la Ec. (10-46) para propósitos comparativos

$$k_L = 0.31 \frac{[(1.0(0.01)980/1^2)]^{1/3}}{[(0.01/2 \times 10^{-5})]^{2/3}}$$
$$= 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm/s } (1.0 \times 10^{-4} \text{ m/s})$$

donde se estima que la difusividad del benceno en agua líquida es de 2.0 x 10^{-5} cm^2/s (2.0 x 10^{-9} m^2/s). La Ec. (10-46) se basa en datos de un líquido sin agitar, lo cual puede explicar en parte la diferencia entre los dos valores. Sin embargo, la diferencia también indica la dificultad de obtener valores precisos de condiciones de transferencia de masa en situaciones físicas difíciles de caracterizar, tales como la elevación de burbujas a través de una fase líquida.

10-8 Coeficiente de transferencia de masa: líquido a partícula (k_c)

La velocidad relativa entre las partículas y el líquido determina el grado en que la convexión incrementa el número de Sherwood por encima de las condiciones de estancamiento, esto es, por encima de 2. Como ya se mencionó, esta velocidad relativa es baja en las suspensiones, pues las partículas son tan pequeñas que tienden a moverse con el líquido. En suspensiones agitadas, la velocidad relativa se debe principalmente a la acción cortante inducida por el agitador. La base para correlacionar k_c en términos de la velocidad de agitación y del tamaño de partícula, es la teoría de Kolmogoroff[62] de turbulencia isotrópica. De acuerdo con esta teoría, el número de Reynolds (Re) se define en términos de la velocidad de disipación de energía [véase la Ec. (10-43)]. Si el tamaño de los remolinos ζ es mayor que el tamaño de partícula,

$$\text{Re} = \left(\frac{\sigma d_p^4}{\nu^3}\right)^{1/2} \qquad \zeta > d_p \tag{10-47}$$

o, de otra manera,

$$\text{Re} = \left(\frac{\sigma d_p^4}{\nu^3}\right)^{1/3} \qquad \zeta < d_p \tag{10-48}$$

donde ζ es una función de σ y de la viscosidad cinemática v. De esta forma,

$$\zeta = \left(\frac{\nu^3}{\sigma}\right)^{1/4} \tag{10-49}$$

[62] D. M. Levins y J. R. Glastonbury, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 537 (1972).

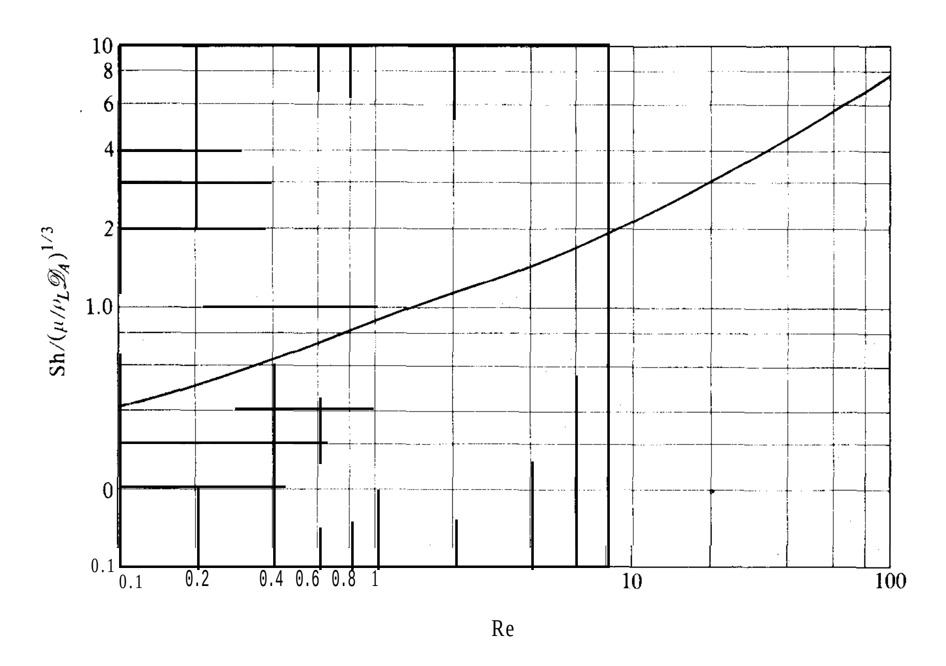


Fig. **10-10** Correlación de los coeficientes de transferencia de masa fluido-partícula en las suspensiones.

Los datos experimentales para k_c se correlacionan muy bien[63,64] graficando el número de Sherwood $(k_c d_p / \mathscr{D}_A)$ en función del número de Reynolds, definido por las Ecs. (10-47) o (10-48). La Fig. 10-10 muestra los resultados.

En las suspensiones de tres fases, tanto la transferencia de masa burbuja-líquido como la de líquido-partícula puede afectar a la velocidad global, tal como lo ilustra el siguiente ejemplo.

Ejemplo 10-7. El catalizador de la reacción

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

es carbón activado. Por consiguiente, esta reacción proporciona un medio para estudiar la transferencia de masa en una suspensión acuosa de tres fases de partículas de carbón. Durante el periodo de estado estable, las velocidades se calculan con la Ec. (4-5) a base de las concentraciones medidas de SO_2 en las corrientes de gas de entrada (C_{gi}) y de salida (C_{go}) del reactor. De esta forma, la velocidad de desaparición de oxígeno es (Q = velocidad volumétrica de flujo de gas; V_L = volumen de líquido):

[63] P. Harriott, *AIChE J.*, 8, 93 (1962).
[64] P. L. T. Brian, H. B. Hales y T. K. Sherwood, *AIChE J.*, 15, 419, 727 (1969).

$$\mathbf{r}_{O_2} = \frac{1}{2}\mathbf{r}_{SO_2} = \frac{1}{2}\frac{Q}{V_L}(C_{g_i} - C_{g_o})_{SO_2} \qquad (A)$$

Estas mediciones[65] se han llevado a cabo a 25 °C y a 1 atm de presión con alimentaciones de gas que contienen de 1.2 a 2.3% de SO, y 21% O_2 en helio. Puesto que el oxígeno es ligeramente soluble en agua, éste es el reactante limitante. Sin embargo, la concentración de 0, en las burbujas está muy en exceso con respecto al requerimiento estequiométrico, y, por consiguiente, es esencialmente constante a medida que las burbujas se elevan a través del líquido. Los resultados muestran que en estas condiciones, la velocidad es de primer orden con respecto al oxígeno y de orden cero con respecto al SO_2. Puesto que la concentración de oxígeno no cambia a medida que las burbujas se elevan en el líquido, la velocidad es constante en toda la suspensión. Entonces, las Ecs. (10-40) y (10-41), que se desarrollaron para una posición vertical, pueden aplicarse a la totalidad de la suspensión.

En la Tabla 10-5 se dan las velocidades de desaparición de oxígeno calculadas con la Ec. (A), para los tamaños (d_p) y para diversas concentraciones (m_s) de partículas de carbón. El tamaño de la burbuja de gas era de aproximadamente 3 mm.

También se han medido velocidades reteniendo las partículas de carbón en cestas estacionarias hechas de malla de acero inoxidable. En este caso, la velocidad relativa entre las partículas y el líquido puede ser muy alta al operar el agitador a grandes velocidades. Bajo estas condiciones, la resistencia a la transferencia de masa entre el líquido y la partícula tiende a cero. Para m_s = 0.0333 g/(cm³ de agua) y para $d_p \approx$ 0.542 mm, las velocidades sin y con partículas retenidas en las cestas son:

$$\mathbf{r}_{O_2} = 5.05 \times 10^{-9} \text{ mol g/(s)(cm}^3 \text{ de agua)}$$
(sin cestas)

$$\mathbf{r}_{O_2,i} = 6.08 \times 10^{-9} \text{ mol g/(s)/cm}^3 \text{ de agua)}$$
(partículas en las cestas)

Tabla 10-5 Velocidades de oxidación de SO, en suspensiones acuosas de carbón activado a 25 "C.

Tamaño de las partículas de carbón d_p, mm	Concentración de las partículas, m_s, g/(cm³ de agua)	Velocidad, $\mathbf{r}_{O_2} \times 10^9$ mol/(s)(cm³ de líquido)
0.099	0.0131	8.4
0.099	0.00560	4.22
0.099	0.00222	1.78
0.030	0.0370	21.0
0.030	0.01 11	10.4
0.030	0.00560	1.44
0.030	0.00278	4.11
0.030	0.00139	2.33

[65] Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 670 (1975).

A. Calcule los coeficientes de transferencia de masa k_L y k_c.
B. Para estas condiciones, ¿qué fracción de la resistencia total en la velocidad global se debe a (*a*) la transferencia de masa gas-líquido, y (b) la transferencia de masa líquido-partícula?

SOLUCIÓN:

A. Las dos series de datos son suficientes para evaluar por separado las tres contribuciones a la velocidad global que se expresan en la Ec. (10-40). Combinando las Ecs. (10-40) y (10-41) para eliminar k_0H se obtiene

$$\frac{(C_L)_{eq}}{\mathbf{r}_{O_2}} = \frac{1}{a_g k_L} + \frac{1}{a_c}\left[\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k}\right] \qquad \text{(B)}$$

donde a_c es el área superficial externa de las partículas por unidad de volumen de líquido. Para partículas esféricas,

$$a_c = \frac{\pi d_p^2}{\pi d_p^3/6}\left(\frac{1}{\rho_p}\right)m_s = \frac{6m_s}{d_p\rho_p} \qquad \text{(C)}$$

donde ρ_p es la densidad de las partículas de carbón (ρ_p = 0.80 g/cm^3). Sustituyendo !a Ec. (C) en la Ec. (B) se obtiene

$$\frac{(C_L)_{eq}}{\mathbf{r}_{O_2}} = \frac{1}{a_g k_L} + \frac{d_p\rho_p}{6m_s}\left[\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k}\right] \qquad \text{(D)}$$

Puesto que $(C_g)_{O_2}$ es constante, $\mathbf{r}_{O_2}$ tiene el mismo valor en toda la suspensión. Por consiguiente, las Ecs. (10-40) y (D), que se derivaron para una posición fija en la suspensión, son aplicables a la totalidad del líquido. La constante de la ley de Henry para el oxígeno en agua para 25 °C es H = 35.4 [mol g/(cm^3 de gas)]/[mol g/cm^3 de líquido]. Entonces,

$$(C_L)_{eq} = \left(\frac{C_g}{H}\right)_{O_2} = \frac{0.21}{(82)(298)(35.4)} = 2.43 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3$$

La Ec. (D) nos indica que una gráfica de $1/r_{O_2}$ en función de $1/m_s$ para valores de $(C_L)_{eq}$ y d_p que se mantengan constantes, debe ser una línea recta con una intercepción igual a $1/(C_L)_{eq}\, a_g k_L$. Tal como lo muestra la Fig. 10-11, los datos de la Tabla 10-5 graficados de esta manera, establecen líneas rectas con una intercepción de aproximadamente 3.6 $\times$ 10^7 cm^3(s)/(mol g). Entonces, con base en la Ec. (D)

$$\left(\frac{1}{\mathbf{r}_{O_2}}\right)_{\text{intercepción}} = 3.6 \times 10' = [a_g k_L (C_L)_{eq}]^{-1} \qquad \text{(E)}$$

para burbujas esféricas de diámetro d_b

$$a_g = \frac{\pi d_b^2}{\pi d_b^3/6} V_B = \frac{6}{d_b} V_B \qquad \text{(10-50)}$$

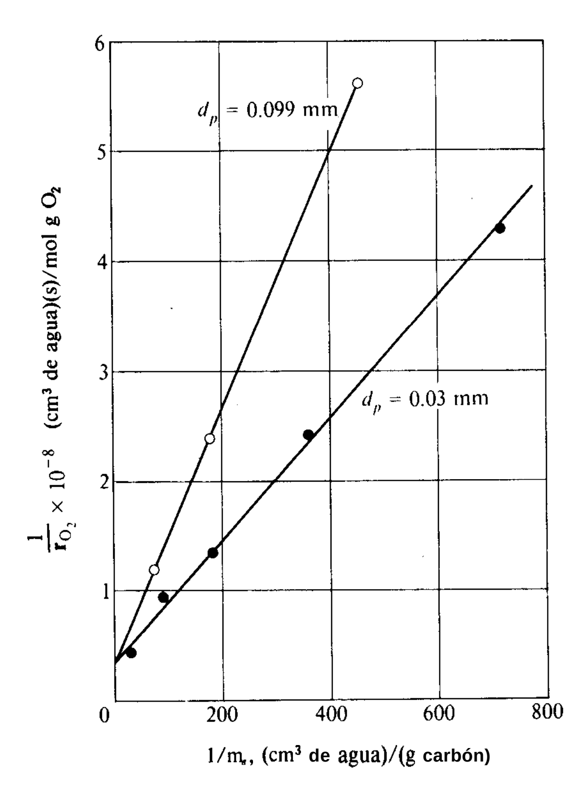


Fig. **10-11**

donde V_B es la retención de gas en términos de volumen de burbuja por unidad de volumen de líquido. Las mediciones de retención (la medición del aumento de volumen cuando se burbujea gas a través de la suspensión) dieron V_B = 0.070 cm^3 gas/(cm^3 líquido). Por tanto,

$$a_g = \frac{6}{0.3}(0.07) = 1.4\ cm^{-1}$$

Sustituyendo los valores de $(C_L)_{eq}$ y a_g en la Ec. (E) se obtiene

$$k_L = \frac{1}{(3.6 \times 10^7)(2.43 \times 10^{-7})1.4}$$

$$= 0.08\ cm/s$$

Los valores de velocidad (r_{O_2}) para corridas en las cuales las partículas son estacionarias (se mantienen en cestas) pueden usarse para evaluar el coeficiente líquido-partícula k_c. Si $k_c a_c$ en la Ec. (D) es muy alta cuando las partículas se mantienen en cestas,

$$\frac{(C_L)_{eq}}{r_{O_2,b}} = \frac{1}{a_g k_L} + \frac{d_p \rho_p}{6 m_s} \frac{1}{\eta k} \tag{F}$$

Cuando las partículas tienen movimiento libre, se puede aplicar la Ec. (B). Sustrayendo la Ec. (F) de la Ec. (B) se obtiene

$$(C_L)_{eq}\left(\frac{1}{r_{O_2}} - \frac{1}{r_{O_2,b}}\right) = \frac{d_p\rho_p}{6m_s}\left(\frac{1}{k_c}\right) \tag{G}$$

Usando los datos de velocidad para partículas de d_p = 0.542 mm, la Ec. (G) nos da

$$\frac{1}{k_c} = \frac{6m_s(C_L)_{eq}}{d_p\rho_p}\left(\frac{1}{r_{O_2}} - \frac{1}{r_{O_2,b}}\right)$$

$$= \frac{6(0.0167)(2.43 \times 10^{-7})}{0.0542(0.80)}\left(\frac{1}{5.05 \times 10^{-9}} - \frac{1}{6.08 \times 10^{-9}}\right)$$

$$= 37 \text{ s/cm}$$

$$k_c = 0.037 \text{ cm/s}$$

Para propósitos de comparación se puede hacer una estimación de k_c en base a la Fig. 10-10. Para el caso particular del sistema de burbujas y agitador usado por Komiyama,[66] el número de potencia fue de 9.5 en base a la Ec. (10-44). Entonces, el valor de σ calculado a la Ec. (10-43) es de 2.43 x 10^4 erg/(s)(g); ϕ fue = 0.67. En base a la Ec. (10-49), ζ = 0.024 mm. Puesto que ϕ fue = 0.67. En base a la Ec. (10-49), ζ = 0.024 mm. Puesto que $\zeta < d_p$, el número de Reynols está dado por la Ec. (10-48).

$$\text{Re} = \left[\frac{2.43 \times 10^4(0.0542)^4}{(0.01)^3}\right]^{1/3} = 58$$

En base a la Fig. 10-10:

$$\text{Sh} = \frac{k_c d_p}{\mathscr{D}_A} = 5.6\left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathscr{D}_A}\right)^{1/3}$$

La difusividad de oxígeno en agua líquida a 25 °C es aproximadamente 2.6 X 10^{-5} cm^2/s, que corresponde al número de Schmidt, $\mu_L/\rho_L \mathscr{D}_A$, de aproximadamente 340.

Entonces,

$$k_c = 5.6(340)^{1/3}\frac{2.6 \times 10^{-5}}{0.0542} = 0.019 \text{ cm/s}$$

ques es un valor razonablemente cercano al de 0.027 cm/s que se obtiene a partir de los datos de velocidad.

[66] op. cit

B. Las resistencias a la velocidad global pueden estimarse en base a los valores de los tres términos de la Ec. (D). Si se supone que el tamaño de las partículas no afecta al transporte burbuja-líquido (tal como lo indica la intercepción común en la Fig. 10-11), el primer término es (tomado de la Parte A)

$$\frac{1}{a_g k_L} = \frac{1}{1.4(0.08)} = 8.9 \text{ s}$$

La resistencia líquido-partícula es

$$\frac{d_p \rho_p}{6m_s}\left(\frac{1}{k_c}\right) = \frac{0.0542(0.80)}{6(0.0333)(0.027)} = 8.0 \text{ s}$$

La resistencia de la reacción se obtiene de la velocidad y de la Ec. (D):

$$\frac{d_p \rho_p}{6m_s}\left(\frac{1}{k}\right) = \frac{(C_L)_{eq}}{\mathbf{r}_{O_2}} - 8.9 - 8.0$$

$$= \frac{2.43 \times 10^{-7}}{5.05 \times 10^{-9}} - 8.9 - 8.0 = 31.2 \text{ s}$$

Por consiguiente, las resistencias fraccionarias son: transferencia de masa burbuja-líquido = (8.9/48.1) x 100 = 18%, transferencia de masa líquido-partícula = (8.0/48.1) x 100 = 17%, resistencia de la reacción = (31.2/48.1) x 100 = 65%.

10-9 Efecto de la transferencia de masa sobre las velocidades observadas

La Ec. (10-40) muestra que la importancia relativa de las resistencias a la difusión de las burbujas al líquido global y del líquido a la partícula catalítica dependen de la relación de áreas. Si se usa una gran concentración de partículas muy pequeñas, a_c/a_g es tan alta que el único término importante es el primero. Entonces, la Ec. (10-40) se reduce a

$$\frac{1}{k_o H} \quad \frac{a_c}{a_g} \frac{1}{k_L}$$

y la velocidad es, de acuerdo a la Ec. (10-41),

$$\mathbf{r}_v = k_L a_g (C_L)_{eq} \qquad (10\text{-}51)$$

Calderbank y cols.[67] estudiaron la hidrogenación de etileno usando una concentración alta de partículas de níquel Raney en un reactor de suspensión para tender a es-

[67] P. H. Calderbank, F. Evans, R. Farley, G. Jepson y A. Poll, "Proceedings of a Symposium on Catalysis in Practice", Pág. 66, Institución of Chemical Engineers (London), 1963.

tas condiciones. El análisis[68] de los datos indica que la etapa controladora era la transferencia de masa del hidrógeno de la burbuja de gas al líquido global.

La Ec. (10-51) indica que los parámetros importantes para este caso son k_L y el área interfacial gas-líquido a_g. Esta última depende del tamaño y la concentración de las burbujas en la suspensión. Por otra parte, se puede expresar en términos del diámetro de las burbujas y de la retención de gas por medio de la Ec. (10-50) (véase el Ej. 10-7).

Koide y cols.,[69] proporcionan la siguiente ecuación para el diámetro de partículas formadas en una placa porosa:

$$d_b = 1.35 \frac{u/g\,\delta}{(\delta u^2 \rho_L/\sigma_L)^{1/2}} \left(\frac{\sigma_L\,\delta}{g\rho_L}\right)^{1/3} \qquad (10\text{-}52)$$

donde d_b = diámetro de las burbujas, cm
u = velocidad del gas a través de la placa porosa
δ = diámetro de los poros de la placa porosa
σ_L = tensión superficial del líquido
ρ_L = densidad del líquido

Massimilla, Calderbank y otros, también han reportado datos experimentales sobre tamaños de burbujas.[70]

Por otra parte, se puede combinar una gran concentración de burbujas pequeñas (alto valor de a_g) con una concentración baja de partículas catalíticas grandes (bajo valor de a_c) y una mala agitación (bajo valor de k_c). Entonces la Ec. (10-40) se reduce a

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{H}\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k}\right) \approx \frac{1}{k_c} \quad \text{para un catalizador muy activo} \qquad (10\text{-}53)$$

En base a la Ec. (10-41) la velocidad es

$$\mathbf{r}_v = k_c a_c (C_L)_{eq} \qquad (10\text{-}54)$$

En este caso, el área superficial de las partículas catalíticas tiene importancia primordial, junto con el valor de k_c. Para partículas esféricas, a_c está dada por la Ec. (C) del Ej. 10-7; esto es,

$$a_c = \frac{6m_s}{d_p \rho_p} \qquad (10\text{-}55)$$

---

[68] D. MacRae, disertación doctoral, University of Edinburgh, Edinburgh, 1956:
[69] K. T. Koide, T. Hirahara y H. Kubata, *Chem. Eng. (Japan)*, **30, 712** (1966).
[70] L. Massimilla, A. Solimando y E. Squillace, *Brit. Chem. Eng.*, 6, 232 (1961); P. H. Calderbank, F. Evans y J. Rennie, *Proc. Intern. Symp. Distn. Suppl. Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, Pág. 51 (1960).

Bajo muchas condiciones, a_c/a_g sería mayor que la unidad. Esto se deduce del hecho de que los diámetros de las burbujas son del orden de 1 mm, mientras que las partículas catalíticas serán de tamaños de 0.1 mm (100 micras o 140 mallas). Entonces, para formas esféricas, a_c/a_g sería igual a $d_b/d_p = 10$, ***para volúmenes iguales de burbujas y partículas en la suspensión.*** Si la retención de gas fuera 10 veces más grande que el volumen de catalizador, a_c/a_g se reduciría a la unidad, pero esta relación de volúmenes es muy poco frecuente. Por ejemplo, considérense las condiciones del Ej. 10-7. Para $m_s = 0.0333$ g/cm³ y $d_p = 0.0542$ mm, que son partículas muy grandes para una suspensión, las Ecs. (10-50) y (10-55) nos dan

$$\frac{a_c}{a_g} = \frac{m_s/d_p\rho_p}{V_B/d_b} = \frac{0.0333/0.0542(0.8)}{0.07/0.3} = 3\ 3$$

Excepto por las partículas grandes a concentraciones bajas (bajo valor de m_s), el efecto de k_L sobre la velocidad global será mayor que el de k_c. Tal como lo ilustra el Ej. 10-8, la importancia relativa del proceso total de transferencia de masa de la burbuja de gas a la partícula sobre la velocidad global, también depende de la velocidad intrínseca.

Ejemplo 10-8. Coenan[71] ha reportado velocidades de hidrogenación de aceite de semilla de ajonjolí con un catalizador de níquel sobre sílice en un reactor de suspensión. El hidrógeno se introducía por el fondo de un pequeño recipiente cilíndrico equipado con aspas de estator y agitador. Las velocidades iniciales de reacción se midieron en función de la concentración de catalizador a 180 "C, una velocidad de agitación de 750 rpm, a presión atmosférica y con una velocidad de hidrógeno de 60 L/h. En la Tabla 10-6 se incluyen los datos convertidos a velocidades globales en términos de mol g/(min)(cm³ aceite), (en base a una densidad de aceite de 0.9/cm³). Estime k_La_g/H para estos datos. Comente la importancia de la resistencia del hidrógeno a la disolución en el aceite y estime cuál sería la velocidad de reacción si esta resistencia pudiera eliminarse para una concentración de catalizador de 0.07% de Ni en el aceite.

SOLUCIÓN: Se puede aplicar la Ec. (10-40). Combinando esta ecuación con la (10-38) se obtiene

$$\mathbf{r}_v = \frac{a_cC_g}{H[(a_c/a_g)(1/k_L) + 1/k_c + 1/k]} = \frac{C_g}{H[(1/a_gk_L) + (1/a_c)(1/k_c + 1/k)]} \qquad \text{(A)}$$

Puesto que la velocidad del gas y la velocidad del agitador son constantes, k_c, k_L y a_g no varían de corrida a corrida. Como la temperatura es constante, k también será invariable. El catalizador consiste de pequeñas partículas de sílice que contienen níquel, y su concentración se modifica por la adición de partículas adicionales. La actividad por partícula es constante.

[71] J. W. E. Coenan, The Mechanism of the Selective Hidrogenation of Fatty Oils, en J. H. deBoer (ed.), "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis", Pág. 126, Elsevier Publishing Company, New York, 1960.

Tabla 10-6

Concentración de partículas catalíticas % de Ni, en el aceite	$r_v \times 10^5$	C_g/r_v, min
0.018	5.2	0.52
0.038	8.5	0.32
0.07	10.0	0.27
0.14	12.0	0.22
0.28	13.6	0.20
1.0	14.6	0.18

Si suponemos que las partículas no se aglomeran, a_c será directamente proporcional a la concentración de catalizador y la Ec. (A) puede escribirse como

$$\frac{C_g}{r_v} = \frac{H}{a_g k_L} + \frac{AH}{C_{cat}}\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k}\right) \tag{B}$$

donde A es la constante de proporcionalidad. Esta expresión sugiere que los datos graficados en forma de C_g/r_v en función de $1/C_{cat}$, producirían una línea recta. Suponiendo la validez de la ley de los gases ideales, se puede escribir que

$$C_g = \frac{p}{R_g T} = \frac{1}{82(273 + 180)} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol g/cm}^3$$

Al graficar de esta manera (Fig. 10-12) los datos de la Tabla 10-6, se obtiene una línea recta. La extrapolación a $1/C_{cat} = 0$ produce un valor de intercepción de 0.18 min. De acuerdo con la Ec. (B),

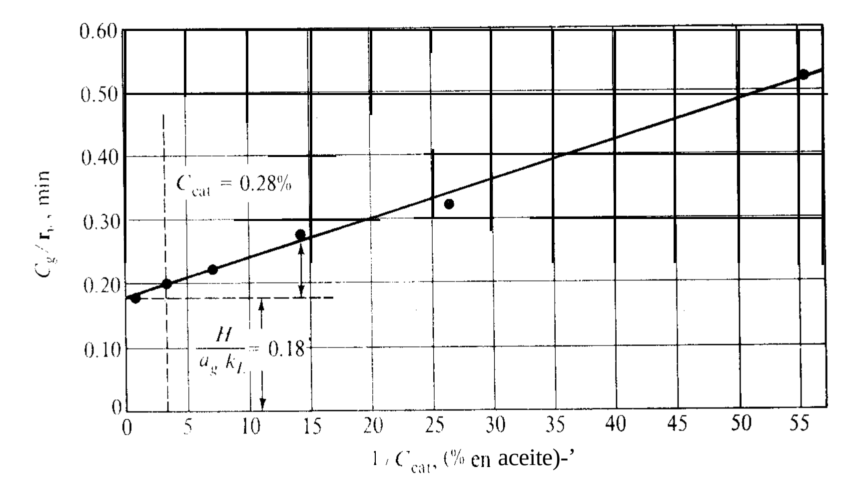


Fig. 10-12 Efecto de la concentración de catalizador sobre la velocidad en un reactor de lechada.

$$0.18 = \frac{H}{a_g k_L}$$

o

$$\frac{k_L a_g}{H} = 5.7 \text{ min}^{-1}$$

En la Fig. 10-12, la resistencia a la disolución del hidrógeno en la suspensión está representada por la línea punteada horizontal. La resistencia total es la ordenada de la línea continua. Operando a concentraciones de catalizador bajas, la combinación de resistencias a la difusión en la partícula y a la reacción química en la superficie catalítica es bastante alta, aunque por sí misma no determina la velocidad. A concentraciones altas, la resistencia a la transferencia de hidrógeno de la burbuja al líquido global domina a la velocidad. De hecho, cuando C_{cat} = 0.28%, 0.18/0.20 o 90% de la resistencia total se origina en este factor. Los resultados muestran que, al producirse un aumento suficiente de a_c/a_g, a medida que se incrementa la concentración de catalizador a 0.28%, el primer término de la Ec. (10-40) domina a la cantidad total. Los resultados indican también que los aumentos de C_{cat} por arriba de 0.28% contribuyen muy poco a incrementar la velocidad de la reacción.

Si se pudiera eliminar la resistencia a la disolución de hidrógeno cuando C_{cat} = 0.07%, entonces en base a la Fig. 10-12, $C_g/\mathbf{r}_v$ sería,

$$\frac{C_g}{\mathbf{r}_v} = \frac{AH}{C_{cat}}\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k}\right) = 0.27 - 0.18 = 0.09 \text{ min}$$

$$\mathbf{r}_v = \frac{2.7 \times 10^{-5}}{0.09} = 30 \times 10^{-5} \text{ mol g/(min)(cm}^3 \text{ aceite)}$$

Este valor es el triple del de la velocidad observada (global). Una disminución del tamaño de las burbujas sería una etapa que contribuiría a este efecto. El aumento de la velocidad de flujo de hidrógeno con tamaños de burbuja constantes tendría el mismo efecto, puesto que esto aumentaría el volumen del gas y a_g. Una mejor agitación también reduciría la resistencia de la burbuja al líquido.

REACTORES DE LECHO PERCOLADOR[72]

En un flujo hacia abajo de un líquido o un gas sobre un lecho fijo de partículas catalíticas (véanse las Figs. 1-66 y 10-16), la naturaleza del flujo depende de una manera compleja de las velocidades de flujo del líquido y del gas. La Fig. 10-13 muestra los límites ***aproximados*** para los diferentes sistemas de flujo. Cuado las velocidades de masa del líquido y del gas son bajas, la fase gaseosa es continua y el líquido cae en

[72] Para resúmenes bibliográficos de reactores de lecho percolador véanse: Satterfield, C. N., *AIChE J.*, **21**, 209 (1975); S. Coto, J. Levec y J. M. Smith, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **15**, 187 (1977); Y. T. Shah, "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", Págs. 180-229, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.

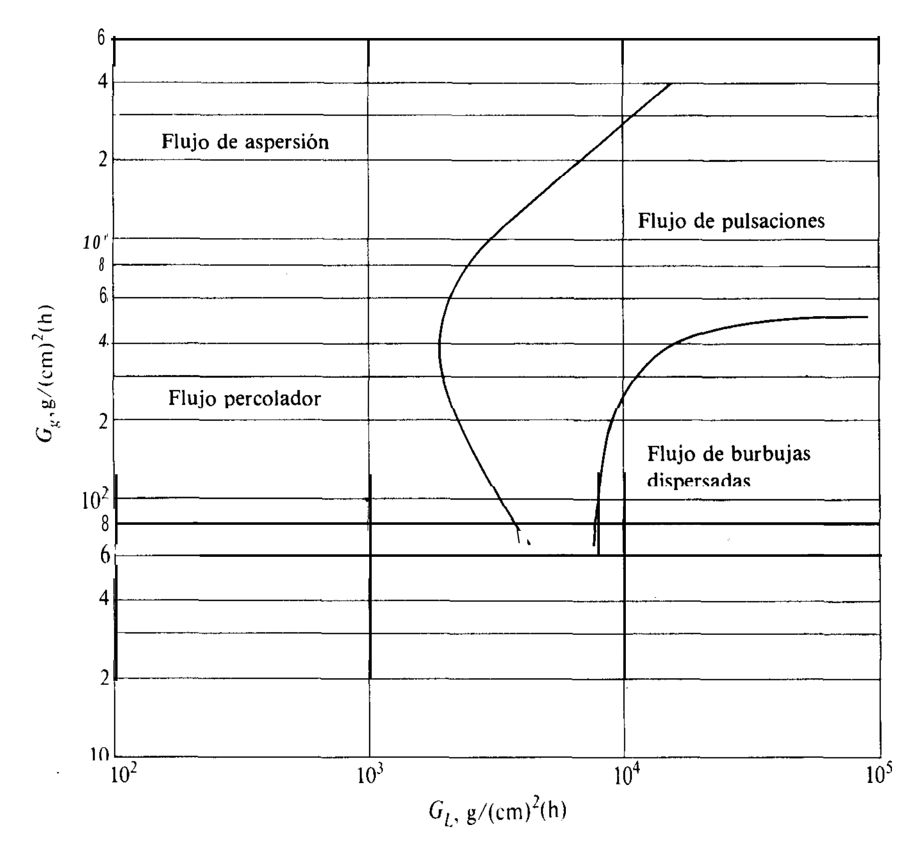


Fig. **10-13** Regímenes de flujo en reactores de lecho percolador (flujo concurrente hacia abajo).

forma de riachuelos de una partícula a la siguiente (sistema de flujo percolador). A velocidades altas para el líquido y bajas para el gas, la fase líquida es continua y el gas se desplaza en forma de burbujas (sistema de burbujas dispersadas). Con velocidades de flujo muy altas para el gas y bajas para el líquido, el'líquido cae en forma de gotas a través del gas (sistema de aspersión). Finalmente, cuando las velocidades son altas tanto para el líquido como para el gas, las dos fases caen en forma de goterones (sistema de flujo de pulsación). Las curvas límite de la Fig. **10-13** son aproximadas, aunque existen informaciones y discusiones más detalladas relativas a los factores que afectan al comportamiento del **flujo**.[73-76]

Los datos disponibles de velocidad de transferencia de masa corresponden principalmente al sistema de flujo percolador y nuestra discusión se limitará a este **proce-**

---

[73] E. Talmor, *AIChE J., 23, 868 (1977).*

[74] Y. T. Sato, H. Hirose, F. Takahashi, M. Toda y Y. Hashigughi, *J. Chem. Eng. (Japón), 6, 315* (1973).

[75] J. C. Charpentier y M. Favier, *AIChE J.*, 21, 1213 (1975).

[76] T. S. Chou, F. L. Worley, Jr. y D. Luss, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 16, 424 (1977).

dimiento. La Fig. 10-14 muestra un diagrama del perfil de concentraciones de un reactante en fase gaseosa con flujo percolador. Este perfil es similar al de la Fig. 10-8. Sin embargo, en la Fig. 10-14 se muestra una pequeña parte de la partícula (identificada como recubierta de gas) sin riachuelos líquidos. Diversos estudios[77,78] en lechos percoladores han demostrado que dichas superficies existen realmente con velocidades de líquido bajas. Sobre esta superficie, la resistencia a la transferencia de masa de un reactante gaseoso es mucho menor. Al tomar en cuenta el efecto de la superficie recubierta de gas, el problema de diseño de lechos percoladores se complica bastante. En esta sección y en el Cap. 13, se supondrá que la velocidad de flujo líquido es suficiente para cubrir toda la superficie exterior. En las Secs. 10-10 a 10-12, estudiaremos los efectos de transferencia de masa. Después, en el Cap. 13, el ob-

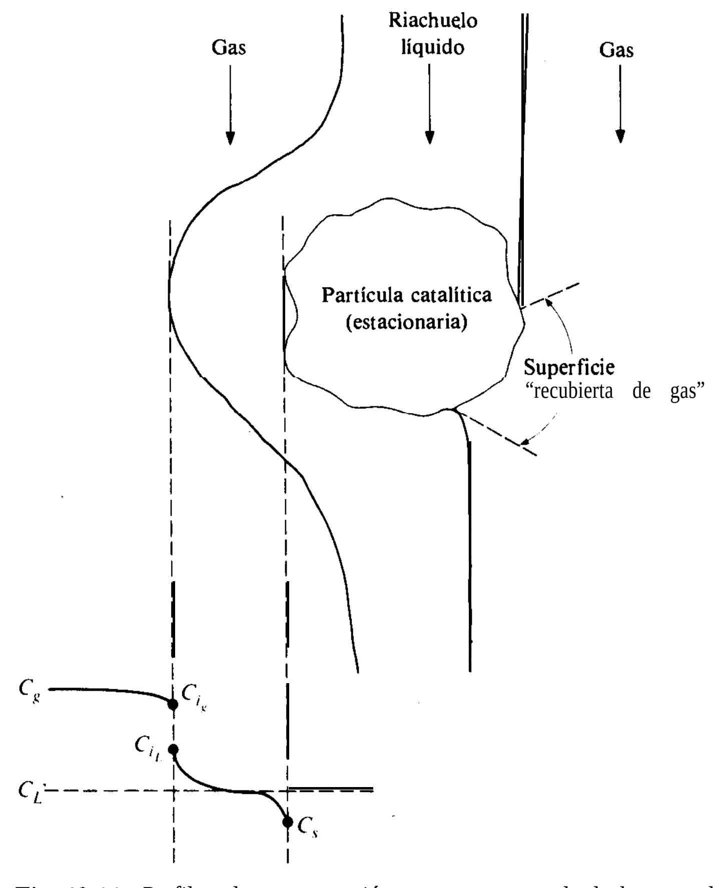


Fig. 10-14 Perfiles de concentración en un reactor de lecho percolador (régimen de flujo percolador).

[77] M. Herskowitz, R. G. Carbonell, y J. M. Smith, *AIChE J.*, 25, 272 (1979).
[78] W. Sedriks y C. N. Kenny, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 559 (1973).

jetivo consiste en combinar estas resistencias al transporte con la velocidad intrínseca y un modelo de reactor para predecir la conversión en la totalidad del reactor.

En los lechos percoladores, las limitaciones de la transferencia externa de masa están determinadas por los dos coeficientes volumétricos: gas a líquido, $k_L a_g$ y líquido a partícula, $k_c a_c$. Las áreas a_g y a_c se refieren a la superficie efectiva de transferencia de masa por unidad de volumen del reactor vacío. Puesto que son difíciles de determinar experimentalmente, por lo general, se reportan correlaciones en términos de los productos $k_L a_g$, o $k_c a_c$.

10-10 Coeficientes de transferencia de masa: gas a líquido ($k_L a_g$)

En los lechos percoladores, la fase gaseosa suele ser un componente casi puro (por ejemplo, en las hidrogenaciones) o bien un gas ligeramente soluble (en las oxidaciones). Por consiguiente, el coeficiente más importante para el transporte gas-liquido es el valar del lado del líquido, $k_L a_g$. Sin embargo, existen correlaciones para el coeficiente del lado del gas $k_g a_g$.[79, 80, 81]

Se han usado dos tipos de correlaciones para $k_L a_g$: una de ellas,[82] relaciona $k_L a_g$ con la caída de presión para el flujo de dos fases en el reactor, y la otra está en términos de las velocidades del flujo. Una ilustración de este último tipo es la ecuación dimensional[83]

$$\frac{k_L a_g}{\mathscr{D}_A} = \alpha_L \left(\frac{G_L}{\mu_L}\right)^{n_L} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathscr{D}_A}\right)^{1/2} \tag{10-56}$$

donde α_L es aproximadamente 7 $(\text{cm})^{n_L - 2}$ y n_L = 0.40 para partículas catalíticas granulares (0.054 y 0.29 cm de diámetro)

$\mathscr{D}_A$ = difusividad molecular del compuesto que se difunde (cm^2/s)

G_L = velocidad superficial de masa del líquido $\text{g}/(\text{cm}^2)(\text{s})$

μ_L = viscosidad del líquido, $\text{g}/(\text{cm})(\text{s})$

$k_L a_g$ = coeficiente volumétrico de transferencia de masa del lado del líquido (gas-líquido), s^{-1}

Esta correlación es aplicable para el sistema de flujo percolador; con velocidades de líquido y gas más elevadas, se pueden obtener valores mucho más altos. Nótese que la Ec. (10-56) no involucra la velocidad del gas.

---

79 L. P. Reiss, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 6, 486 (1967).
80 A. Gianetto, V. Specchia y G. Baldi, *AIChE J.*, 19, 916 (1973).
81 S. Coto. J. Levec y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 14, 473 (1975).
82 J. C. Charpentier, *Chem. Eng. J.*, 11, 161 (1976).
83 S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21. 706 (1975).

10-11 Coeficientes de transferencia de masa: líquido a partícula ($k_c a_c$)

Los datos para la transferencia de masa entre el fluido y las partículas han sido determinados principalmente a través de la medición de velocidades de disolución de partículas no porosas tales como el ácido benzoico y el β-naftol.[84-87] Una correlación para el sistema de flujo percolador que incluye la mayor parte de los datos es**

$$j_D = 1.64(\mathrm{Re}_L)^{-0.331} \tag{10-57}$$

$$(\text{para } 0.2 < \mathrm{Re}_L < 2400)$$

donde

$$j_D = \frac{k_c a_c}{u_L a_t}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathscr{D}_A}\right)^{2/3} \tag{10-58}$$

y u_L = velocidad superficial del líquido

a_t = área total externa de las partículas por unidad de volumen de reactor

$\mathrm{Re}_L = (d_p u_L \rho_L/\mu_L)$

Satterfield y cols.[89] han obtenido datos y han propuesto correlaciones para $k_c a_c$ tanto para sistemas de flujo percolador como de flujo de pulsación. En concordancia con la Ec. (10-57), sus resultados para el flujo percolador eran casi independientes de la velocidad del flujo de gas.

10-12 Cálculo de la velocidad total

En la Sec. 10-8 (como en el caso del Ej. 10-7 con un reactor de suspensión), se ilustró un método para obtener los coeficientes de transferencia de masa y la velocidad de reacción intrínseca a partir de los datos de laboratorio. En esta sección estudiaremos el proceso inverso para un reactor de lecho percolador. Es decir, deseamos calcular lo que ocurre en un punto particular de un lecho percolador, a partir de la cinética intrínseca y de los coeficientes de transferencia de masa. El concepto de la velocidad *global* no resulta muy útil en el diseño de reactores cuando existen dos o mas fases en un flujo continuo. Esto se debe a que la velocidad expresada en términos de propiedades globales de una fase no describe lo que está ocurriendo en las otras fases móviles. Para el diseño, es más útil escribir las ecuaciones de conservación de **cada** fase que esta fluyendo, y éste es el procedimiento, en el que no interviene la veloci-

---

84 D. W. van Krevelan y J. T. C. Krekels, *Rec. Trav. Chim.*, *67*, *512* (1946).
85 Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi y M. Toda, *PACHEC*, Artículo 8.3, Pág. 1187 (1972).
86 T. Hirose, M. Toda y Y. Sato, *J. Chem. Eng.* (*Japan*), *7*, *187* *(1974)*.
87 S. Coto, J. Levec y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 14, 473 (1975).
88 A. Dharwadkar y N. D. Sylvester, *AIChE J.*, *23*, *376* *(1977)*.
89 C. N. Satterfield, M. W. van Eek y G. S. Bliss, *AIChE J.*, *24*, *709* *(1978)*.

dad global, que se sigue en el Cap. 13 para los reactores de lecho pércolador. Sin embargo, en un lecho percolador donde el líquido recubre completamente a las partículas catalíticas, se puede evaluar una velocidad global en términos de las propiedades globales del líquido. Esta velocidad puede compararse con la velocidad de transferencia de masa entre las corrientes de gas y de líquido. Resulta útil hacer esto, puesto que la comparación nos indica si el reactante se está consumiendo o está aumentando en las corrientes de líquido y de gas. La velocidad global se obtiene igualando en estado estable la velocidad de transferencia de masa del reactante del líquido a la partícula catalítica, con la velocidad de reacción. Para una unidad de volumen'de reactor, esta igualdad puede escribirse como

$$\mathbf{r}_v = (k_c a_c)(C_L - C_s) = \rho_B \mathbf{r}(C_s, T_s) \tag{10-59}$$

donde C_L es la concentración global en el líquido y $\mathbf{r}(C_s, T_s)$ es la velocidad intrínseca,[90] por unidad de masa de catalizador, evaluada a la concentración y temperatura del reactante en la superficie catalítica. Cuando se conoce la temperatura T_s (o cuando se conoce T_b y no hay resistencia a la transferencia de calor, de tal manera que $T_s = T_b$) así como C_L, se puede resolver la Ec. (10-59) en términos de C_s. Entonces, este resultado, sustituido en la función $\mathbf{r}(C_s, T_s)$, nos da la velocidad global correspondiente a los valores globales C_L y T_b. El procedimiento es análogo al que se ilustró en los Ejs. 10-2 y 10-4 para reactores de lechos fijos (dos fases).

Nótese que la velocidad global se obtiene sin considerar la parte gaseosa. Esto se debe a que se hace la suposición de que el líquido recubre completamente la superficie externa de la partícula. No se puede verificar una reacción sin que se transfiera reactante del líquido a la partícula. Para poder evaluar la velocidad de transferencia de un reactante gaseoso a un líquido, se requiere un coeficiente de transferencia de masa $(k_L a_g)$, tal como lo indica el Ej. 10-9, parte B.

En el Ej. 10-9, parte A, se calcula la velocidad global para un sistema en el cual puede existir un reactante en las fases gaseosa y líquida, mientras que el otro sólo está en el líquido. La cinética no es de primer orden, sino que corresponde a la forma de Langmuir-Hinshelwood.

Ejemplo 10-9. Se ha estudiado la oxidación de soluciones acuosas diluidas de ácido acético en un reactor de lecho percolador,[91] usando un catalizador comercial de óxido de hierro. El aire y las soluciones de ácido acético saturado con oxígeno (mediante un burbujeo de aire a través de la solución a presión atmosférica) fluyeron a 252 °C y a 67 atm hacia abajo sobre 0.0541 cm de partículas catalíticas (empacadas a una profundidad de 2.2 cm) en un reactor de 2.54 cm DI. Las velocidades de flujo son $Q_L = 0.66$ cm³/s y $Q_g = 3.5$ cm³/s. A la entrada del reactor, la concentración C_{L,O_2} de oxígeno en el líquido es 2.40 x 10^{-7} mol g/cm³, la del ácido acético es $C_{L,HA} = 33.7$ x 10^{-7} mol g/cm³ y la del gas es aire

[90] Para una cinética de primer orden $\mathbf{r}(C_s, T_s) = k(T_s)C_s$.
[91] Janez Levec y J. M. Smith, *AIChE J.*, 22, 159 (1976)

saturado con agua a 252 °C. La densidad global del lecho catalítico es ρ_B = 1.17 g/cm³, mientras que la densidad de las partículas es ρ_P = 2.05 g/cm³.

La velocidad intrínseca de desaparición de oxígeno para la reacción $CH_3COOH(ac) + 2O_2(ac) \rightarrow 2CO_2(ac) + 2H_2O$ esta dada por

$$\mathbf{r}_{O_2}(\text{mol g/g catalizador})(\text{s}) = \frac{9.9 \times 10^9[\exp(-21{,}000/R_g T)]C_{s,HA}C_{s,O_2}^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5 C_{s,HA}} \tag{A}$$

donde las concentraciones corresponden a las de la superficie externa de la partícula catalítica y T esta dada en grados Kelvin. La constante de la ley de Henry para oxígeno en agua líquida a 252 °C es 0.89 [mol g/(cm³ gas a 25 "C, 1 atm)]/[mol g/cm³ de líquido]. Otras propiedades físicas a 252 °C y 67 atm para el agua líquida son como sigue:

$$\rho_L = 0.81 \text{ g/cm}^3$$
$$\mu_L = 1.18 \times 10^{-3} \text{ g/(cm)(s)}$$
$$(\mathscr{D}_{O_2}) = 2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{/s}$$
$$(\mathscr{D}_{HA})_L = 1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{/s}$$

A. Calcule la velocidad global a la entrada del reactor en base a esta información.
B. Calcule también la velocidad de transferencia de masa de oxígeno del gas al líquido.

SOLUCIÓN: La reacción se verifica por medio del oxígeno y el ácido acético del líquido difundiéndose a las partículas catalíticas para reaccionar. Simultáneamente, de la corriente de aire se transfiere oxígeno (pero no ácido acético, que es volátil) para reconstituir el nivel de oxígeno en el líquido. Puesto que el oxígeno es poco soluble en el agua, se puede suponer con cierta seguridad que la transferencia total del gas al líquido está dictada por el coeficiente del lado del líquido $(k_L a_g)_{O_2}$. Entonces, la velocidad de transferencia del oxígeno por unidad de volumen del reactor del ***gas al líquido es:***

$$N_{O_2}\left[\frac{\text{mol g}}{(\text{s})(\text{cm})^3}\right] = (k_L a_g)_{O_2}(C_{g,O_2}/H - C_{L,O_2}) \tag{B}$$

La diferencia de concentraciones en esta expresión es bastante alta, pues C_{L,O_2} en la alimentación corresponde a una saturación con aire a la presión atmosférica, mientras que C_{gO_2} en la alimentación es para aire a 67 atm.

Análogamente, las velocidades de transferencia de oxígeno y ácido acético del ***líquido a la partícula*** están dadas por las expresiones

$$(\mathbf{r}_v)_{O_2} = (k_c a_c)_{O_2}(C_{L,O_2} - C_{s,O_2}) \tag{C}$$
$$(\mathbf{r}_v)_{HA} = (k_c a_c)_{HA}(C_{L,HA} - C_{s,HA}) \tag{D}$$

A. En estado estable, las velocidades de transferencia ***del líquido a la partícula*** son iguales a las velocidades de reacción. Estas expresiones relacionan las concentraciones superficiales y del líquido global. Igualando las Ecs. (A) y (C), y (A) y (D), se obtiene

$$\mathbf{r}_{O_2} = (k_c a_c)_{O_2}(C_{L,\,O_2} - C_{s,\,O_2})$$

$$= \rho_B \frac{9.9 \times 10^9[\exp(-21{,}000/R_g T)]C_{s,\,HA}\, C_{s,\,O_2}^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5 C_{s,\,HA}} \tag{E}$$

$$\mathbf{r}_{HA} = (k_c a_c)_{HA}(C_{L,\,HA} - C_{s,\,HA})$$

$$= \frac{1}{2}\rho_B \frac{9.9 \times 10^9[\exp(-21{,}000/R_g T)]C_{s,\,HA}\, C_{O_2}^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5 C_{s,\,HA}} \tag{F}$$

Las Ecs. (E) y (F) pueden resolverse en términos de las dos concentraciones superficiales, después de estimar $(k_c a_c)_{O_2}$ y $(k_c a_c)_{HA}$.

A partir de los datos disponibles:

$$G_L = \frac{0.66(0.81)}{(\pi/4)(2.54)^2} = 0.11 \text{ g/(cm)}^2\text{(s)}$$

$$u_L = \frac{0.66}{(\pi/4)(2.54)^2} = 0.13 \text{ cm/s}$$

$$\text{Re}_L = \frac{d_p u_L \rho}{\mu_L} = \frac{0.0541(0.13)(0.81)}{1.18 \times 10^{-3}} = 4.8$$

$$\mu_L/\rho_L \mathscr{D}_{O_2} = \frac{1.18 \times 10^{-3}}{0.81(2.10 \times 10^{-4})} = 6.9$$

$$\mu_L/\rho_L \mathscr{D}_{HA} = \frac{1.18 \times 10^{-3}}{0.81(1.2 \times 10^{-4})} = 12.1$$

para partículas esféricas,

$$a_t = \frac{\pi d_p^2 \rho_B}{(\pi d_p^3/6)\rho_p} = \frac{6}{0.0541}\left(\frac{1.17}{2.05}\right) = 63 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

Sustituyendo estos valores en las Ecs. (10-57) y (10-58) se obtiene

$$(k_c a_c)_{O_2} = j_D(u_L a_t)\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{O_2}}\right)^{-2/3}$$

$$= 0.97(0.13)(63)(0.28) = 2.2 \text{ s}^{-1}$$

$$(k_c a_c)_{HA} = 0.97(0.13)(63)(0.19) = 1.5 \text{ s}^{-1}$$

Con estos coeficientes de transferencia de masa, $T = 252 + 273 = 525$ K, y $C_{L,O_2} = 2.40 \times 10^{-7}$ mol g/cm³ y $C_{L,HA} = 33.7 \times 10^{-7}$, con lo que ya se conocen todas las cantidades de las Ecs. (E) y (F), excepto $C_{s,HA}$ y C_{s,O_2}. La resolución numérica nos da:

$$C_{s,HA} = 2.35 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3$$

$$C_{s,O_2} = 33.6 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3$$

Entonces, la velocidad global se obtiene usando estas concentraciones superficiales en la Ec. (A):

$$r_{O_2} = \frac{9.9 \times 10^9[\exp(-21{,}000/525R)](33.7 \times 10^{-7})(2.40 \times 10^{-7})^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5(33.7 \times 10^{-7})}$$

$$= 8.4 \times 10^{-9} \text{ mol g/(s)(g catalizador)}$$

En este ejemplo, la resistencia externa a la transferencia de masa líquido-partícula es relativamente pequeña; $(C_{L,O_2} - C_{s,O_2})/C_{L,O_2} = 0.05/2.4 = 0.02$ o 2. %. Para este caso particular, se podrían haber usado las concentraciones globales en la Ec. (A), para calcular la velocidad. Esto se debe a que la velocidad intrínseca es baja.

B. Se puede aplicar la Ec. (B) para evaluar la velocidad de transferencia del oxígeno del gas al líquido. El coeficiente $(k_L a_g)_{O_2}$ está determinado por la Ec. (10-56).

$$(k_L a_g)_{O_2} = 2.1 \times 10^{-4}(7)\left(\frac{0.11}{1.18 \times 10^{-3}}\right)^{0.40}(6.9)^{1/2}$$

$$= 0.024 \text{ s}^{-1}$$

Obsérvese que este coeficiente es aproximadamente de dos órdenes de magnitud inferior a $k_c a_c$. Tanto $k_L a_g$ como $k_c a_c$ serían mucho mayores con las velocidades de líquido más altas que normalmente se usan en los reactores percoladores industriales. La concentración de oxígeno en el gas a 67 atm y 252 °C es[92]

$$C_g = \frac{p_{O_2}}{R_g T} = \frac{0.21(26.2)}{82(525)} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol g/cm}^3$$

La constante de la ley de Henry es $H_{O_2} = 0.89$ cuando el volumen de gas de oxígeno puro se mide a 25 °C y 1 atm. Para $p_{O_2} = 0.21(26.2) = 5.50$ atm y t = 252 °C,

$$H_{O_2} = 0.89\,\frac{5.5}{1}\left(\frac{298}{252 + 273}\right)$$

$$= 2.78\,\frac{\text{mol g/(cm}^3\text{ gas a 5.5 atm, 252 °C)}}{\text{mol g/cm}^3\text{ de líquido}}$$

[92] La presión de vapor del agua a 252 °C es 40.8 atm. Por consiguiente, la presión del aire a 67 atm de presión total (suponiendo que está saturado) es 67 − 40.8 = 26.2 atm.

Entonces, en base a la Ec. (B)

$$N_{O_2} = 0.024\left[\frac{1.3 \times 10^{-4}}{2.78} - 2.4 \times 10^{-7}\right]$$
$$= 0.024(4.59 - 0.02) \times 10^{-5} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol g/(s)(cm)}^3$$

En términos de valores por unidad de masa de catalizador, esto corresponde a 1.1 x $10^{-5}/\rho_B$ = 9.4 x 10^{-7} mol g/(s)(g catalizador). Puesto que esta velocidad es mucho mayor que la velocidad de reacción, r_{O_2} en la superficie de la partícula, la concentración de oxígeno en el líquido tendería a aumentar en esta posición en el reactor. Este hecho fue observado por Levec;[93] la concentración de oxígeno en el líquido aumentaba en la dirección del flujo del reactor. En un estudio similar[94] para la oxidación del ácido fórmico, que es más rápida, la velocidad intrínseca resultó mucho mayor. Para esta situación, la velocidad de empobrecimiento de oxígeno en el líquido debida a la reacción, fue mayor que la velocidad de transferencia de gas al líquido en algunas partes del reactor. Se observó también que C_{LO_2} disminufa en la dirección del flujo a través del reactor. Además, en este caso, la diferencia de concentración $(C_{LO_2} - C_{sO_2})$, resultaba importante, lo que contrasta con los resultados de este ejemplo para la oxidación de ácido acético.

Puesto que el parámetro pertinente que afecta a la transferencia externa de masa en los reactores de lecho percolador es el producto de una área así como de un coeficiente, por ejemplo, $k_c a_c$, las numerosas características de flujo y geométricas son tan importantes como las propiedades físicas del sistema. Por consiguiente, resulta difícil obtener conclusiones firmes acerca de la importancia de la transferencia externa de masa. A valores de velocidad baja para el gas y el líquido con partículas catalíticas pequehas, todo indica que $k_L a_g$ es menor que $k_c a_c$, por lo que el transporte gas-líquido tiene un efecto mas pronunciado sobre la velocidad global que el transporte líquido-partícula (véase el Ej. 10-9). Para partículas grandes, en las que a_c se reduce, el transporte gas-líquido y líquido-partícula puede tener una influencia casi equivalente.[95]

Otros de los posibles sistemas de operación de los lechos percoladores consisten en flujos de gas y líquido hacia arriba a contracorriente y en corrientes concurrentes. Las mediciones para flujos concurrentes con velocidades similares y para el mismo tipo de reactor y de partícula, muestran los mismos valores de $(k_c a_c)$ para velocidades de flujo bajas. Para flujos hacia arriba, los coeficientes aumentan con la velocidad de flujo del gas; para flujos hacia abajo, la velocidad del gas tiene poco efecto. Aunque existen pocos datos en condiciones comparables, parece ser que los coeficientes gas-líquido son mayores para un flujo hacia arriba que para un flujo hacia abajo, en especial cuando se trata de flujos altos.[96] Para un flujo a contracorriente,

---

[93] op. cit.

[94] S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 706 (1975).

[95] V. Specchia, G. Baldi y A. Gianetto, *Proc. 4th Int. Symp. Chem. React. Eng.*, Pág. 390, Heidelberg, abril, 1976.

[96] S. Coto. J. Levec y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 14, 473 (1975).

$k_L a_g$ es inferior al de la operación de corrientes concurrentes, excepto para velocidades de flujo altas.

No hemos considerado el efecto de las diferencias de temperatura entre el gas y el líquido, ni entre el líquido y el sólido, sobre la velocidad global de los lechos percoladores. En muchos casos, estas diferencias son despreciables, pues los efectos caloríficos son pequeños. En el Ej. 10-9 y otros ejemplos relacionados con la oxidación de contaminantes, las concentraciones son tan bajas que el calor desprendido debido a las reacciones es despreciable, aun cuando los AH. (calores de combustión) son altos. De la misma manera, en los procesos de hidrodesulfurización, las concentraciones de los componentes de azufre en el líquido son tan bajas que se obtienen operaciones casi isotérmicas. No obstante, y a diferencia de la situación en los reactores de suspensión, a_c es pequeña para partículas grandes. Por consiguiente, para concentraciones y calores de reacción altos (por ejemplo, el hidrocracking de fracciones de petróleo), pueden existir diferencias de temperatura importantes entre el gas y la partícula.

PROBLEMAS

10-1. Para ilustrar el efecto de la velocidad de masa sobre la difusión externa en la oxidación del dióxido de azufre con un catalizador de platino, considérense los siguientes datos, todos a 480 "C,

Velocidad de masa lb/(h)(pie^2)	Presiones parciales globales, p_b, atm			Velocidad total, r_p, moles g SO_2/(h)(g catalizador)
	SO_2	SO_3	O_2	
514	0.0601	0.00668	0.201	0.1346
350	0.0599	0.00666	0.201	0.1278
24.5	0.0603	0.00668	0.201	0.1215
147	0.0603	0.00670	0.201	0.0956

El reactor consiste de un lecho fijo de gránulos cilíndricos de $\frac{1}{8}$ x $\frac{1}{8}$ plg. La presión fue de 790 mm de Hg. El Brea externa de las partículas catalíticas era de 5.12 pies^2/lb, y el platino no penetraba al interior de las partículas de alúmina. Calcule la diferencia de presiones parciales entre la fase del gas global y la superficie del catalizador para el SO_2 a cada velocidad de masa. ¿Qué conclusiones pueden obtenerse con respecto a la importancia de la difusión externa? Desprecie las diferencias de temperatura.

10-2. Se han medido las velocidades totales de oxidación de SO_2 con un catalizador de platino impregnado en la superficie exterior de gránulos cilíndricos de alúmina de $\frac{1}{8}$ x $\frac{1}{8}$ plg. Los datos se obtuvieron en un reactor diferencial que consistía de un tubo de 2 plg de DI empacado con gránulos catalíticos. La velocidad superficial de masa de la mezcla reaccionante fue de 350 lb/(h)(pie^2). A una conversión constante de 20%, con un lecho de 6.5 mol % de SO_2 y 43.5 mol % de aire, las velocidades resultaban como se muestran a continuación. La presión total fue de 790 mm de Hg. Considérese que las propiedades de la mezcla son las del aire, excepto para el número de Schmidt, que es de 1.21 para el SO_2.

t, °C	350	360	380	400	420	440	460	480	500
r_p, moles g SO_2/(h)(g catalizador)	0.0049	0.00788	0.01433	0.02397	0.0344	0.0514	0.0674	0.0898	0.122

(*a*) Si sólo se usaran los datos a 460 y 500 °C y se despreciara la resistencia a la difusión, ¿cuál sería la energía de activación *aparente?* (*b*) Calculando $(C_b - C_s)_{SO_2}$ a varias temperaturas y usando los datos de la tabla, estime la verdadera energia de activación para la combinación de procesos de adsorción y de reacción en la superficie catalítica. Desprecie las diferencias de temperatura entre el gas global y la superficie catalítica.

10-3. Prediga la velocidad total de reacción para la oxidación del SO_2 en condiciones de gas global a 20% de conversión y 480 °C. El resto de las condiciones corresponden al Prob. 10-2. La velocidad en la superficie catalítica se debe calcular con las Ecs. (G) y (H) del Ej. 9-2. Suponga condiciones isotérmicas. Las constantes de esta ecuación a 480 °C son

$$A = -0.127 \ (\text{atm})^{3/2} \ (\text{h})(\text{g catalizador})/\text{mol g}$$
$$B = 15.3 \ (\text{atm})^{1/2}(\text{h})(\text{g catalizador})/\text{mol g}$$
$$K = K_p = 73 \ (\text{atm})^{1/2}$$

Calcule también la relación γ de la velocidad total y la evaluada en condiciones globales.

10-4. Para las condiciones del Prob. 10-2, prediga la diferencia de temperatura entre el gas global y la superficie del granulo a 350 °C y a 500 °C.

Discuta la validez de las suposiciones isotérmicas que se hicieron en los Probs. 10-1 a 10-3.

10-5. (*a*) Estime la diferencia *máxima* de temperatura $T_s - T_b$ para una reacción catalítica gas-sólido para la cual

$$\Delta H = -20\,000 \ \text{cal/mol g}$$
$$c_p = 8.0 \ \text{cal/g mol (K)}$$
$$p_t = 2 \ \text{atm}$$
$$T_b = 473 \ \text{K} \ (200\ °\text{C})$$

La fracción molar de reactante en el gas global es 0.25. (*b*) Si la resistencia externa a la difusión no controla, sino que $C_b - C_s = C_b/2$, ¿cuál será el valor de $T_s - T_b$?

10-6. La reacción $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ se verifica en un catalizador de platino sobre alúmina a temperaturas bajas. De acuerdo con las investigaciones de Maymo y Smith,[97] suponga que la velocidad, en moles g O_2/(s)(g catalizador), en la superficie catalítica, está dada por

$$r = 0.327(p_{O_2})_s^{0.804} e^{-5,230/R_g T_s}$$

donde p_{O_2} está en atmósferas y *T* en grados Kelvin.

(*a*) Calcule la velocidad total de reacción en un punto del reactor de lecho empacado donde las condiciones globales son

$$T_b = 373 \ \text{K} \ (100\ °\text{C})$$
$$p_t = 1 \ \text{atm}$$
$$(p_{O_2})_b = 0.060 \ \text{atm}$$
$$(p_{H_2})_b = 0.94 \ \text{atm}$$

[97] J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, **12**, 845 (1966).

¿Se pueden despreciar las resistencias externas a la transferencia de masa y de calor?

El diámetro y la masa de los gránulos catalíticos no porosos eran 1.86 cm y 2.0 g, y la velocidad superficial de masa del flujo de gas es 250 lb/(h)(pie^2). En estas condiciones, la difusividad molecular del oxígeno en el hidrógeno es, en forma aproximada, de 1.15 cm^2/s.

Las propiedades de la mezcla gaseosa son esencialmente iguales a las del hidrógeno.

(b) Determine la relación γ de la velocidad total a la velocidad evaluada en las condiciones del gas global.

10-7. Se estudia la isomerización catalítica de n-butano,

$$n\text{-}C_4H_{10}(g) \rightarrow i\text{-}C_4H_{10}(g),$$

en un reactor de flujo tapón de laboratorio en el cual el catalizador se deposita en las paredes del tubo cilíndrico. Al reactor se alimenta n-butano puro (en forma de gas) a una velocidad uniforme de F (moles lb/h) y la totalidad del sistema opera isotérmicamente. Suponga que la velocidad de reacción en la superficie catalítica es de primer orden e irreversible, de acuerdo con la expresión

$$r = kC_s$$

donde r es la velocidad de formación de isobutano, en moles lb/(h)(pie^2 de superficie de tubo) y C_s es la concentración superficial de n-butano en moles lb/pie^3.

(*a*) Supóngase que la velocidad de transferencia de masa radial del gas global, siendo C_g la concentración de $n\text{-}C_4H_{10}$, a la pared catalítica y C_s la concentración, es proporcional al coeciente de transferencia de masa k_m, en pies por hora. Obtenga una expresión para la conversión de n-butano en términos de la longitud del reactor L y otras cantidades que se requieran. La temperatura constante es T°R y la presión es p atmósferas.

(*b*) Suponga que la resistencia a la transferencia radial de masa es despreciable. ¿Qué forma tomaría la ecuación de la conversión?

(c) Suponga que el modelo de flujo tapón no es válido debido a que la difusión axial es importante. Llamemos D_L a la difusividad efectiva en dirección axial. Las demás condiciones corresponden a las de la parte (*a*). Obtenga una ecuación cuya resolución dé la conversión como función de la longitud de reactor y de otras cantidades que se requieran.

(*d*) Calcule la conversión de n-butano a la salida del reactor a partir de la ecuación obtenida en la parte (*a*) y de las condiciones

$$k = 446 \text{ pies/h}$$
$$d = 6 \text{ plg}$$
$$t = 500°\text{F}$$
$$p_t = 1 \text{ atm}$$
$$F = 20 \text{ moles lb/h}$$
$$\text{Longitud del reactor } L = 10 \text{ pies}$$

Calcule además la conversión a partir de la ecuación derivada de la parte (c), usando los datos anteriores y D_L/uL = 0.05. Este valor de D_L/uL corresponde a un grado de dispersión intermedio.

10-8. Reconsidérense las partes (*a*) a (c) del Prob. 10-7 para una reacción reversible de primer orden. Se sugiere escribir la ecuación de velocidad en términos de la concentración de equilibrio de n-butano. Muestre también la forma en que esta concentración está relacionada con la constante de equilibrio K.

10-9. En la Sec. 10-5 se discutió la isomerización catalítica del hexano normal a 2-metilpentano y 3-metilpentano. Se evaluó el efecto de la transferencia externa de masa sobre

la selectividad, suponiendo que las reacciones consecutivas eran irreversibles y de primer orden. En este problema se deberá considerar la situación realista de una cinética reversible de primer orden. Deduzca una expresión para la selectividad del 2-metilpentano con respecto al 3-metilpentano, en condiciones isotérmicas y para concentraciones globales del fluido de $(C_A)_b$, $(C_B)_b$ y $(C_C)_b$. Exprese el resultado en términos de las dos constantes de velocidad directa de primer orden k_1 y k_2, las correspondientes constantes de equilibrio K_1 y K_2 y los coeficientes de transferencia de masa entre el fluido global y la superficie catalítica.

10-10. Imagine que la oxidación catalítica (V_2O_5) del naftaleno puede describirse en forma aproximada por medio de las siguientes reacciones (no balanceadas) paralelas e irreversibles:

$$C_{10}H_8 \xrightarrow{k_1} C_8H_4O_3 \text{ (anhídrido ftálico)}$$

$$C_{10}H_8 \xrightarrow{k_2} 10CO_2 + 4H_2O$$

Suponga que las energías de activación de las dos reacciones de primer orden son E_1 = 117 kJ/mol y E_2 = 167 kJ/mol. Para la reacción 1, ΔH_1 = -3770 kJ/mol y para la reacción 2, ΔH_2 = -4770 kJ/mol. En un punto de un reactor de lecho fijo, la diferencia de temperaturas entre la partícula catalítica y la fase gaseosa es 15 K, siendo la temperatura del gas 620 K.

Estime qué grado de error se produciría en la selectividad del anhídrido ftálico con respecto al dióxido de carbono, si no se tomara en cuenta el efecto de la resistencia a la transferencia de calor entre el gas y la partícula.

10-11. Suponga que existe una diferencia de temperaturas entre el gas global y la superficie catalítica. ¿Cómo cambiaría la ecuación obtenida en el Prob. 10-9? ¿Cuáles son las cantidades adicionales que tendrían que conocerse para evaluar el efecto del comportamiento no isotérmico?

10-12. A. Estime los coeficientes de transferencia de masa y de calor gas-partícula de un gas (cuyas propiedades son las del aire) a 373 K y 1 atm, que fluye por un lecho fijo (fracción de espacios vacíos = 0.40) de 0.0021 m (¼ plg) de partículas esféricas. La velocidad superficial de masa del gas es 1.47 kg/(s)(m)^2 o 0.3 lb/(s)(pie)^2. Compare estos coeficientes con los de un lecho fluidificado (fracción de espacios vacíos = 0.95) de partículas con un diámetro promedio de 8 x 10^{-5} m (170-200 mallas). La velocidad superficial de masa es 0.29 kg/(s)(m)^2 [o 0.06 lb/(s)(pie)^2].

B. Compare también las velocidades de transferencia de masa y de calor por unidad de volumen del lecho por unidad de fuerza motriz (Δc o ΔT), para los dos lechos.

C.’ Suponga que las partículas son un catalizador para una reacción que se verifica en la superficie externa a una velocidad de 3.0 x 10^{-7} (mol g de producto obtenido)/(s)(g catalizador). El calor de reacción es ΔH = -20 000 cal/(mol g de producto). Estime las diferencias de temperatura y concentración ($C_b - C_s$ y $T_b - T_s$) para los dos lechos.

D. Comente sobre la influencia de los efectos externos de masa y transferencia de calor en la velocidad total de reacción para los dos lechos.

10-13. En el Ej. 10-6, parte A, se obtuvo una ecuación para la fracción de componente A que se elimina de las burbujas de gas que se elevan a través de una altura L de líquido. No había una fase sólida presente. Deduzca ahora una ecuación más general aplicable al caso de burbujas de gas que se elevan a través de una suspensión de partículas sólidas sobre las que se adsorbe A. Es decir, se trata de obtener una expresión de $(p_0 - p_L)/p_0$ en función del tiempo. Suponga que la adsorción física en las partículas sólidas es muy rápida. La adsorción corresponde a una isoterma lineal, $n = KC_s$, donde n es la concentración adsorbida de A, mol g/(g de partículas). Suponga también que el coeficiente de velocidad $k_c a_c$ es mucho mayor que $k_L a_g$, por lo que $C_L - C_s \to 0$. La masa de las partículas en la suspensión es m_s (g/cm^3 de líquido).

Todas las demás condiciones son iguales a las del Ej. 10-6. El líquido de la suspensión está bien mezclado y las burbujas se elevan por separado con un flujo tapón a través de la suspensión. A es ligeramente soluble en el líquido y la variación de C_L es despreciable durante el tiempo de residencia de una burbuja.

Demuestre que la expresión obtenida se reduce a la Ec. (H) del Ej. 10-6 cuando no hay partículas sólidas presentes.

10-14. Estime el coeficiente de transferencia de masa k_L para burbujas (d_b = 1.0 mm) de hidrógeno puro que ascienden por un líquido no agitado (μ_L = 2.0 cps, ρ_L = 0.9 g/cm^3). El sistema está a 150 °C y 5 atm de presión.

Estime también el valor de k_c cuando el líquido contiene partículas catalíticas de 100 mallas. La densidad de las partículas es 1.8 g/cm^3 y la difusividad del hidrógeno en el líquido es 6 x 10^{-5} cm^2/s. La disipación de energía tiene una velocidad que, al calcularse con la Ec. (10-43) resulta en un valor de 2.0 x 10^4 erg/(s)(g de líquido).

10-15. Si la velocidad intrínseca de hidrogenación en el centro catalítico es muy alta para las condiciones del Prob. 10-14, calcule la velocidad total de hidrogenación r_v para los siguientes casos, que corresponden auna concentración constante de burbujas de gas (a_g = 3.0 cm^{-1}) y a las siguientes concentraciones de partículas catalíticas. La solubilidad del hidrógeno en el líquido es tal que $C_g(C_L)_{eq}$ = 10 a 150 °C.

(*a*) a_c/a_g = 100 (alta concentración de partículas)
(b) a_c/a_g = 10
(c) a_c/a_g = 2.0 (baja concentración de partículas)

10-16. Si la velocidad de hidrogenación en el catalizador puede representarse por medio de la Ec. (10-33) con k = 0.0020 cm/s, ¿cuáles son las velocidades totales de reacción en los tres casos del Prob. 10-15?

10-17. Se usa un reactor de tanque con agitación continuo que también opera como separador (véase la Fig. 10-15), para estudiar la reacción heterogénea entre A líquido puro (fase 1) y el reactante B, que está disuelto en la fase 2 (que también es líquida). La fase 2 contiene disolvente, un catalizador y el reactante B, siendo las tres sustancias completamente miscibles entre sí. Sin embargo, ni el disolvente, ni el catalizador, ni el reactante B, ni los productos de la reacción, son solubles en la fase 1. El reactor opera isotérmicamente a 25 °C y a esta temperatura, A tiene una solubilidad limitada en la fase 2 de 2.7 x 10^{-5} mol g/L. La fase 2 está presente en el reactor en forma de burbujas dispersas en la fase 1 (fase continua). Las dos fases se separan en el separador y la fase 1 se recircula. Desprecie la reacción que se verifica en el separador.

El reactor tiene un buen mezclado, pero el movimiento dentro de las burbujas de la fase 2 es insuficiente para eliminar la resistencia a la transferencia de masa en el interior de las burbujas. Suponga que esta resistencia a la transferencia de masa está concentrada en una película delgada cercana a la interfase entre las fases 1 y 2, y que esta resistencia depende en alto grado del coeficiente de transferencia de masa k_g (basado en el área interfacial de las burbujas). En base a mediciones independientes de transferencia de masa, se estima que la resistencia a la reacción dentro de las burbujas de la fase 2 es 75% de la resistencia total (a la transferencia de masa más a la reacción). En un ejemplo práctico, este sistema podría corresponder a una reacción de alcohilación catalizada por una fase ácida.

A. Deduzca una relación entre la concentración, C_{B_0} de B en la corriente de alimentación y en la del producto (proveniente del separador) de la fase 2 (concentración = C_B).

B. En un estudio de alcohilación usando este sistema de reactor se obtienen los siguientes datos:

Velocidad de alimentación de la fase 2 = 0.2 cm^3/s
Volumen total del líquido en el reactor = 1500 cm^3

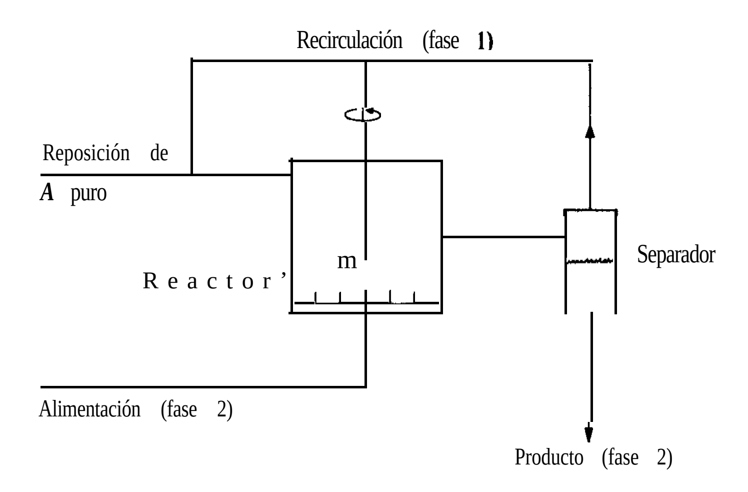


Fig. **10-15** Sistema reaccionante líquido-líquido (alcohilación), para el Prob. 10-17.

Fracción de volumen de la fase 2 en el reactor = 0.24
C_{B_0} = 0.02 g/L (corriente de alimentación)
C_B = 0.0125 g/L (corriente de producto)

Calcule el valor de la constante de velocidad de reacción, k_2, a partir de estos datos.

Notas

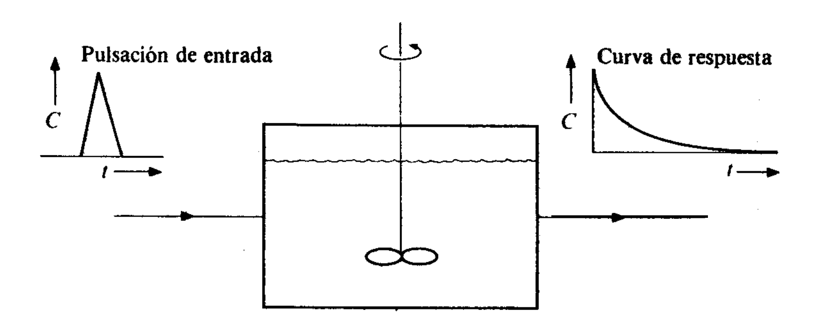
1. Suponga que la reacción es de segundo orden e irreversible:

$$A + B \rightarrow \text{productos}$$

2. La densidad líquida de cualquiera de las fases no varia significativamente con la reacción.
3. Suponga que se establece un equilibrio en la interfase de las fases 1 y 2.

10-18. Como ejemplo de la transferencia externa de masa en reactores catalíticos, considérese un reactor de suspensión (dos fases) de régimen continuo (bien mezclado) en el que se adsorbe benzaldehído de una solución acuosa usando partículas de carbón activado a 25 °C.

Uno de los métodos para evaluar el coeficiente de transferencia de masa k_c, del liquido a la superficie de la partícula, consiste en medir la curva de respuesta cuando se introduce una pulsación [función delta de Dirac δ (t)] de solución de benzaldehido en la alimentación del reactor. Este sistema se puede ilustrar con el siguiente diagrama:



Para este sistema químico y para los tamaños de partícula estudiados, se puede suponer que el proceso de adsorción es irreversible y de primer orden, por lo que la resistencia intragranular a la difusión es despreciable. Es decir, el proceso total de adsorción depende únkamente del proceso de transferencia externa de masa (k_c, cm/s) y de la velocidad intrínseca de adsorción (k, cm³/(g)(s). No hay fase gaseosa presente.

A. Usando la nomenclatura que se detalla posteriormente, obtenga ecuaciones para el primero (μ_1) y segundo) (μ_2) momentos de ía curva de respuesta. Estos momentos se definen como

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0}$$

$$\mu_2 = \frac{m_2}{m_0}$$

donde

$$m_n = (-1)^n \lim_{s \to 0} \frac{d^n \bar{C}(s)}{ds^n}; \qquad n = 0, 1, 2,$$

y $\bar{C}(s)$ es el laplaciano de $\bar{C}(t)$. Para $n = 0$, $d^n\bar{C}(s)/ds^n = \bar{C}(s)$.

B. Se determinaron valores experimentales del primer momento a partir de la curva de respuesta medida usando la ecuación

$$\mu_1 = \frac{\int_0^\infty Ct\, dt}{\int_0^\infty C\, dt}$$

En la siguiente tabla se muestran estos resultados experimentales para diferentes tamaños de partícula de carbón activado.

Datos experimentales a 25 °C

r_s micras	$m_s \times 10^3$ g/cm³	ρ_p g/cm³	$(1/\mu_1 - 1/\tau) \times 10^3$ (s)⁻¹
80	0.471	0.9%	2.09
114	0.940	0.956	2.94
192	0.940	0.956	1.49
271	0.940	0.956	1.13
322	0.940	0.956	0.818

En base a estos datos y a las expresiones obtenidas en la parte A, calcule el valor numérico de k.

C. Trace un diagrama de las curvas de respuesta (comparativas) para

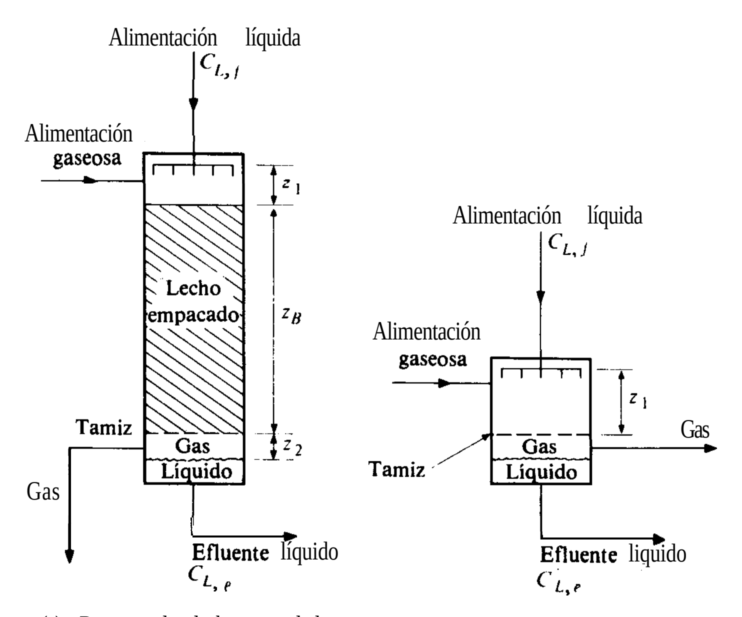
1. Una adsorción irreversible
2. Una adsorción reversibk

Use la siguiente nomenclatura:

A = intensidad de la pulsación de entrada. La pulsación de entrada se define como $C_0 = A\,\delta(t)$, donde $\delta(t)$ es la función delta de Dirac; C_0 = concentración de la pulsación de entrada

C = concentración de benzaldehído en la suspensión líquida global, g/cm³; C_s = concentración en la superficie exterior de la partícula.
m_s = concentración de las partículas de carbón en la suspensión, g/(cm³ de líquido libre de partículas).
n = concentración de benzaldehído adsorbido en las partículas de carbón, mol/g.
s = variable de transformación, s
Q = velocidad volumétrica de flujo del líquido al adsorbedor, cm³/s (se supone constante)
r_s = radio de las partículas de carbón (se suponen esféricas)
t = tiempo, s
V = volumen del líquido libre de partículas en el reactor, cm³
ρ_p = densidad de las partículas de carbón, g/cm³
τ = tiempo promedio de residencia del liquido en el reactor, V/Q, s
S_e = área superficial externa de las partículas por unidad de volumen del líquido libre de partículas en la suspensión, cm⁻¹
W = masa de las partículas de carbón en el adsorbedor en suspensión, g

10-19. La transferencia de masa entre el gas y el líquido en lechos percoladores puede estudiarse midiendo la desorción de oxígeno de agua en nitrógeno, a medida que las corrientes de líquido y gas fluyen hacia abajo a través de un lecho de partículas empacadas. La velocidad de transferencia de oxígeno se determina midiendo su concentración $C_{L,f}$ en la alimentación líquida y en la corriente líquida que sale del reactor $(C_{L,e})$, usando una alimentación gaseosa de nitrógeno puro. Sin embargo, se presenta un cierto grado de transferencia de masa en la región de la entrada entre el distribuidor del líquido (véase la Fig. 10-16) y la parte superior del lecho, y también entre el fondo del lecho (donde está localizado el tamiz que sostiene a las partículas) y el efluente líquido. Para tomar en cuenta estos efectos de los extremos, también se miden las concentraciones en el efluente (con las mismas velocidades de flujo y el mismo va-



(a) Reactor de lecho percolador (b) Eliminando el lecho

Fig. **10-16** Reactor de lecho percolador.

lor de $C_{L,f}$) después de eliminar el lecho de partículas y bajar el distribuidor del líquido a una distancia z_1 por encima del tamiz. Si esta última concentración es $C'_{L,e}$, obtenga una ecuación para $(k_L a_g)$ para el propio lecho, en términos de las concentraciones medidas. La altura del lecho empacado es z_B y la velocidad superficial de masa del líquido es G_L (masa)/(área)(tiempo).

La velocidad del gas a través del lecho es lo suficientemente alta para que la concentración de oxígeno en la corriente de gas sea casi cero. También se puede despreciar la dispersión axial.

Es conveniente visualizar el aparato como constituido por tres partes: la región entre el distribuidor del líquido y la parte superior del lecho, con un coeficiente de transferencia de masa $(k_L a)_{sup}$ y una longitud z_1; el lecho propiamente dicho, con un coeficiente $k_L a_g$ (la cantidad buscada) y una longitud z_B; y la región entre el fondo del lecho y la extracción del líquido, con un coeficiente de transferencia de masa $(k_L a)_{fondo}$ y una longitud z_2. Con esto, suponemos que los coeficientes de transferencia de masa $(k_L a)_{sup}$ y $(k_L a)_{fondo}$ y las longitudes z_1 y z_2 son iguales en las corridas con y sin partículas catalíticas.

10-20. Repita el Prob. 10-19 para la *adsorción* de oxígeno. En este caso, la corriente de gas que entra al reactor es oxígeno puro (designando la concentración de oxígeno en el agua en equilibrio con el oxígeno puro como $(C_L)_{eq}$. La alimentación líquida es agua libre de oxígeno.

10-21. Considere un reactor de lecho percolador para la oxidación catalítica de ácido fórmico (en solución acuosa diluida) con aire. La temperatura y la presión son 240 °C y 40 atm.

A. Calcule la velocidad total de la reacción

$$HCOOH(ac) + \frac{1}{2} O_2(ac) \rightarrow H_2O + CO_2(ac)$$

en un punto del reactor donde las concentraciones globales de los líquidos son

$$C_{L,O_2} = 2.70 \times 10^{-7} \text{ g mol g/cm}^3$$

$$C_{L,FA} = 28.7 \times 10^{-7} \text{ g mol g/cm}^3$$

y la fase gaseosa es aire saturado con vapor de agua a 240 °C. Las velocidades de flujo del gas y del líquido son: $Q_g = 4.0$ cm³/s (a 25 °C y 1 atm) y $Q_L = 2.0$ cm³/s en un reactor de 1 plg de DI. El lecho está empacado con partículas catalíticas comerciales de CuO·ZnO (d_p = 0.29/cm). La densidad de las partículas es 1.90 g/cm³ y la densidad del lecho, ρ_B = 1.05 g/cm³.

Suponga que el líquido cubre la totalidad de la superficie de las partículas. Las propiedades del sistema a 240 °C y 40 atm tienen los siguientes valores estimados:

H_{O_2} = 3.82 [mol g/(cm³ de oxígeno gaseoso a 25 °C, 1 atm)]/(mol g/cm³ de agua)
ρ_L = densidad del agua = 0.79 g/cm³
μ_L = viscosidad del agua, 0.92 g/(cm)(s)
$(\mathscr{D}_{O_2})_L$ = difusividad del O_2 en agua = 3.4 x 10^{-4} cm²/s
$(\mathscr{D}_{FA})_L$ = difusividad del ácido fórmico en agua, 2.7 x 10^{-4} cm²/s

La velocidad intrínseca de desaparición del oxígeno en la superficie catalítica es de segundo orden;[98] a 240 °C

$$r_{O_2} \text{ [mol g/(g catalizador)(s)]} = 4.37 \times 10^{-6} C_{s,O_2} C_{s,FA}$$

donde las concentraciones corresponden al líquido en la superficie externa de las partículas catalíticas.

B. Calcule también la velocidad de transferencia de masa del gas al líquido en la misma localización del reactor. Comente la importancia de los valores de la velocidad total (parte A) y de la velocidad de transferencia de oxígeno (parte B).

[98] G. Baldi, S. goto, C. K. Chow y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 13, 447 (1974).

11

PROCESOS DE TRANSPORTE INTERNO- REACCION Y DIFUSION EN CATALIZADORES POROSOS

Prácticamente toda la superficie activa de los gránulos catalíticos porosos (véase la Pág. 383) es interna. La reacción que se verifica dentro del granulo consume reactante y desprende (o absorbe) el calor de reacción. Este, a su vez, induce gradientes *internos* de concentración y temperatura que pueden ser de magnitud suficiente para causar una variación significativa de la velocidad de reacción con respecto a la posición en el interior del gránulo.

En estado estable, la velocidad promedio para la totalidad de un granulo será igual a la velocidad total en el punto de localización de dicho gránulo en el reactor. La concentración y la temperatura del fluido global en este punto pueden no ser iguales a las que existen en la superficie exterior del gránulo. En el Cap. 10 estudiamos cómo tomar en cuenta estas resistencias *externas* al transporte, pero no consideramos la influencia de los gradientes internos de concentración y temperatura. Este último efecto constituye el objetivo de este capítulo. Es decir, deseamos evaluar la velocidad *promedio* para la totalidad del granulo, en términos de la concentración y la temperatura en la superficie externa. De esta manera, los resultados de los Caps. 10 y ll pueden combinarse para expresar la velocidad en términos de las propiedades globales conocidas que pueden usarse para el diseño.

Puesto que existe una variación continua de la concentración y la temperatura con el radio del gránulo, se requieren ecuaciones de conservación *diferenciales* para describir los perfiles de concentración y temperatura. Estos perfiles se usan con la ecuación de la velocidad intrínseca para integrar con respecto al gránulo y obtener una velocidad promedio para el gránulo. Las ecuaciones diferenciales incluyen la difusividad efectiva[1] y la conductividad térmica del gránulo poroso. En las Secs. 1 l-l a

[1] En el resto del texto se usará el término "efectivo" para indicar que al material poroso se le debe aplicar un coeficiente de transporte para diferenciarlo de las regiones homogéneas. Las difusividades efectivas, D_e, y las conductividades térmicas, k_e, están basadas en una unidad de *área total* (incluyendo los espacios vacíos) perpendicular a la dirección del transporte. Por ejemplo, para la difusión en un gránulo catalítico esférico de radio r, D_e se basa en el área $4\pi r^2$.

ll-6 se describen los datos y las teorías para estos parametros y en las Secs. ll-7 a 1 l-l 1 se usan los resultados para establecer la velocidad para la totalidad del gránulo. En el Ej. ll-8 y el Cap. 12 se discute el método para combinar los efectos de la resistencia al transporte externo e ***interno,*** con lo cual se obtiene la velocidad total en términos de las propiedades globales del fluido.

El efecto de la transferencia intragranular de masa consiste en una reducción de la concentración del reactante en el interior del gránulo. Por tanto, la velocidad promedio es menor a la que sería si no existiera un gradiente interno de concentración. El gradiente de temperatura aumenta la velocidad de las reacciones exotérmicas. Esto se debe a que las temperaturas intragranulares serán mayores que las superficiales. Para las reacciones endotérmicas, tanto los gradientes de temperatura como los de concentración, reducen la velocidad a niveles inferiores a los que se determinan para la superficie externa.

Para una reacción gaseosa que vaya acompañada de un cambio en el número de moles, también se desarrolla (a estado estable) un gradiente intragranular de presión total. Si el número de moles disminuye, habrá un flujo de reactante hacia el centro del gránulo causado por este gradiente de presión total. Esto incrementa la difusión del reactante al interior y hacia el centro del gránulo, y retarda la difusión del producto hacia el exterior. A menos que la disminución del número de moles sea muy considerable, lo cual es poco probable en la mayoría de las reacciones, el efecto sobre el promedio es muy pequeño.[2] Ademas, debe recordarse que los efectos del transporte intragranular se vuelven menos importantes a medida que aumenta el tamano del granulo. Para los reactores de lecho fluidificado y de suspensión, generalmente se pueden despreciar los procesos de transporte en el interior de las partículas catalíticas.

TRANSFERENCIA INTRAGRANULAR DE MASA

Rara vez es posible predecir las velocidades de difusión en los materiales porosos por medio de una simple corrección de las difusividades de la fase global con respecto a la reducción de área de sección transversal debida a la fase sólida. Existen varias razones para ello:

1. La distribución tortuosa, desordenada e interconectada de las regiones porosas, no permite conocer la longitud de la trayectoria de difusión.
2. La propia difusión en el volumen de poros estará influenciada por las paredes de éstos, siempre y cuando sea probable que la molécula choque con las paredes y no con otra molécula. Este es el caso más común para los sistemas gaseosos. Entonces, la contribución del volumen de poros al transporte total de masa no depende solamente de la ***difusividad global,*** sino que puede verse afectada (o depender directamente) de la ***difusividad de Knudsen.***

[2] Véase A. Wheeler en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysís", Vol. II, Pág. 143, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955; Von E. Wicke y Peter Hugo, *Z. Phys. Chem.*, **28**, 26 (1961); S. Otani, N. Wakao y J. M. Smith, *AIChE J.*, 10, 135 (1965); N. Wakao, S. Otani y J. M. Smith, *AIChE J.*, **11**, 435 (1965).

3. Un catalizador es una sustancia que adsorbe reactantes. Una vez adsorbidos pueden transportarse por desorción en el espacio poroso o por migración a un punto adyacente en la superficie. En general, la contribución de la difusión superficial suele ser pequeña, pero debe adicionarse a la difusión en el volumen de los poros para obtener el transporte total de masa.

La difusión superficial es un fenómeno que todavía no se comprende satisfactoriamente, por lo que no es posible predecir las velocidades de difusión resultantes de este mecanismo. Nos conformamos con resumir en la Sec. ll-4 la información disponible en cuanto a la difusión superficial. La difusión volumétrica en un poro cilíndrico recto se presta a un análisis. Por consiguiente, el procedimiento que se emplea (véase la Sec. 11-3) para predecir una difusividad efectiva para un catalizador poroso, consiste en combinar las ecuaciones establecidas para la difusión en un solo poro cilíndrico, con un modelo geométrico de la estructura del poro. Si se conoce la difusividad superficial para la superficie de un poro cilíndrico, este dato se puede usar con el mismo modelo para obtener la velocidad total de transferencia de masa (en ausencia del flujo causado por el gradiente de presión total). En la Sec. 1 l-l se discute la naturaleza de la difusión gaseosa en poros cilíndricos. Cuando la mezcla reaccionante en el poro es liquida, no se presenta la difusión de Knudsen, pero si existe la complicación de la incertidumbre de la forma en que la difusividad global puede variar con respecto a la concentración. La longitud efectiva de la trayectoria de difusión está determinada por la estructura de los poros del granulo. Por tanto, la longitud de la trayectoria esta estrechamente relacionada con el modelo seleccionado para representar al catalizador poroso. Estos modelos se consideran en la Sec. 11-3.

Esta discusión pone en evidencia que no es posible predecir con exactitud la difusividad efectiva para usarla en las condiciones de la reacción, a menos que la difusión superficial sea despreciable y se disponga de un modelo válido de la estructura de los poros. La predicción de una conductividad térmica efectiva es más difícil aún. Esto implica que es frecuente que existan errores considerables en la predicción de la velocidad total a partir de la ecuación de velocidad para la etapa química en el interior de la superficie catalítica. Esto no quiere decir que no se pueda lograr bastante exactitud en algunos casos (véase la Sec. 11-9). Simplemente significa que es necesario basarse-en las mediciones experimentales de difusividades y conductividades térmicas efectivas. En los ejemplos y en la información que se discutirá posteriormente, se podrá observar que las resistencias intragranulares afectan notoriamente a la velocidad. Por tanto, el problema reviste bastante importancia.

Debido a la complejidad de esta combinación de problemas, sólo describiremos brevemente los numerosos principios teóricos relacionados con los aspectos ***especiales*** de la transferencia isotérmica de masa. Se enfatizará la interpretación de los datos de reactores de laboratorio con respecto a la importancia de las resistencias intragranulares.

ll-l Difusión gaseosa en un solo poro cilíndrico

Ecuaciones básicas. Para muchos catalizadores, así como condiciones de reacción (especialmente la presión), tanto la difusión global como la de Knudsen contribuyen

a la velocidad de transporte de masa en el interior del volumen del poro. Por muchos **años** se tuvieron dudas de la forma en que se combinan estos dos mecanismos. En 1961, tres investigadores independientes[3] propusieron ecuaciones idénticas para la velocidad de difusión (en una mezcla gaseosa binaria de A y B) en términos de la **difu**sividad global $\mathcal{D}_{AB}$ y la difusividad de Knudsen $\mathcal{D}_K$. Si N_A es el flujo mola1 de A, conviene representar el resultado como

$$N_A = -\frac{p_t}{R_g T} D \frac{dy_A}{dx} \tag{11-1}$$

donde y_A es la fracción molar de A, x es la coordenada en la dirección de la difusión y D es la difusividad ***combinada*** que está dada por

$$D = \frac{1}{(1 - \alpha y_A)/\mathcal{D}_{AB} + 1/(\mathcal{D}_K)_A} \tag{11-2}$$

La cantidad α está relacionada con el cociente de las velocidades de difusión de A y B por medio de

$$\alpha = 1 + \frac{N_B}{N_A} \tag{11-3}$$

Para reacciones de estado estable, α está determinada por la estequiometría de la reacción. Por ejemplo, para la reacción $A \rightarrow B$, la reacción y la difusión (en estado estable) en un poro requerirían una contradifusión equimolar; es decir, $N_B = -N_A$. Entonces a = 0, y la difusividad efectiva es

$$D = \frac{1}{1/\mathcal{D}_{AB} + 1/(\mathcal{D}_K)_A} \tag{11-4}$$

Cuando el radio del poro es grande, **las** Ecs. (1 **1-1**) y (11-2) se reducen a la forma convencional a presión constante para la difusión global. Para esta condición, $(\mathcal{D}_K)_A \rightarrow \infty$. Entonces, la combinación de **las** Ecs. (ll-l) a (11-3) nos **da**

$$N_A = -\frac{p_t}{R_g T} \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dx} + y_A(N_A + N_B) \tag{11-5}$$

Si, **además, la** difusión es equimolar, $N_B = -N_A$, **la Ec. (11-5) toma la forma**

$$N_A = \frac{-p_t}{R_g T} \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dx} \tag{11-6}$$

Si el radio del poro es muy **pequeño,** las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas del gas y las paredes del poro y no entre las propias moléculas.

[3] R. 3. Evans, 111, G. M. Watson y E. A. **Mason,** ***J. Chem. Phys..*** 35, 2076 **(1961);** L. B. Rothfeld, ***AIChE J., 9, 19*** **(1963);** D. **S.** ***Scott y*** F. A. L. **Dullien,** ***AIChE J., 8. 29*** **(1962).**

Bajo estas condiciones, Ea difusividad de Knudsen resulta muy pequeña, y las Ecs. (Il-f) y (11-2) se reducen a

$$N_A = -\frac{p_t}{R_g T}(\mathscr{D}_K)_A \frac{dy_A}{dx} \tag{11-7}$$

Esta es la ecuación usual[4] para expresar la difusión de Knudsen en un capilar largo.

Aunque la Ec. (11-2) es la apropiada para usarse en las regiones donde ambas difusiones, la global y la de Knudsen, tienen importancia, implica una seria desventaja: la difusividad combinada D es una función de la composición del gas y_A en el poro- Esta dependencia de la composición persiste en la difusividad efectiva en los catalizadores porosos (véase la Sec. 11-3) y dificulta la integración de las ecuaciones combinadas de difusión y transporte. La variación de D con respecta a y_A no suele ser considerable (véase el ej. 1 1-3). Por consiguiente, se ha hecho una costumbre casi universal,[5] al evaluar la importancia de las resistencias intragranulares, usar una forma de D independiente de la composición, por ejemplo, la Ec. (11-4). De hecho, el concepto de una sola difusividad efectiva pierde su valor cuando se tiene que considerar una dependencia de la composición. Observe también que el problema desaparece cuando la estequiametría de la reacción es tal que la difusión es a contracorriente y equimolar.

Por lo general, las difusividades efectivas en los catalizadores porosos se miden bajo condiciones en las cuales ***la presión se mantiene constantepor medios externos.*** El método experimental se discute en la Sec. 11-3; se menciona aquí debido a que, en estas condiciones, y para un sistema binario a contradifusión, la relación N_A/N_B es siempre la misma, independientemente del grado de difusión global o de difusión de Knudsen. Evans y cols.[6] han demostrado que esta relación constante es (a presión constante)

$$\frac{N_B}{N_A} = -\sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \tag{11-8}$$

0

$$\alpha = 1 - \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

donde M representa el peso molecular. La Ec. (11-8) es aplicable a condiciones no reaccionantes. Cuando se verifica una reacción, la estequiometría determina el valor de α (véase el Ej. 11-3).

[4] M. Knudsen, *Ann. Physik.* 28, 75 (1909); N. Wakao, S. Otani y J. M. Smith. *AIChE J.*, 1l, 435 (1965).

[5] N. Wakao y J. M. Smith [*Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, 3, 123 (1964)] usaron las ecuaciones generales (11-1) y (11-2) para desarrollar expresiones para los efectos intragranulares en reacciones isotérmicas de primer orden.

[6] R. B. Evans, III, G. M. Watson y E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, *35, 2076* (1961).

Cálculo de difusividades. Al analizar las difusividades global y de knudsen, el parámetro importante es el tamaño del poro con respecto a la trayectoria libre media. La difusividad global es una función de la velocidad molecular y de la trayectoria libre media; esto es, de la temperatura y la presión. La difusividad de Knudsen depende de la velocidad molecular v y del radio del poro a. En términos simples de la teoría cinética, estas dos difusividades pueden describirse mediante las ecuaciones

$$\mathscr{D}_{AB} = \tfrac{1}{3}\bar{v}\lambda \qquad \left(\lambda \sim \frac{1}{p}\right) \tag{11-9}$$

$$(\mathscr{D}_K)_A = \tfrac{2}{3}a\bar{v} \tag{1140}$$

donde λ es la trayectoria libre media. Puesto que λ es del orden de 1000 Å para gases a presión atmosférica, la difusión en los microporos de un granulo de catalizador será predominantemente del tipo de Knudsen. Este sería el caso para un material como el gel de sílice, para el cual el radio medio de los poros es de 15 a 100 Å (véase la Tabla 8-1). Para un catalizador de gránulos de alúmina con la distribución de volumen de poros que se muestran en la Fig. 8-8, el radio medio de los macroporos es de unos 8000 Å. En estos poros y a presión atmosférica, la difusión predominante es la global. En los microporos de estos mismos gránulos, donde $\bar{a}$ = 20 Å, la difusión es de tipo Knudsen. Puesto que la trayectoria libre media es inversamente proporcional a la presión, la difusividad global se vuelve más importante a medida que aumenta la presión.

Para cálculos precisos, se ha encontrado que la *fórmula de Chapman-Enskog*[7] es adecuada para evaluar la difusividad global a temperaturas y presiones moderadas. La ecuación es (para la mezcla gaseosa binaria A, *B*)

$$\mathscr{D}_{AB} = 0.0018583\frac{T^{3/2}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{p_t\,\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}} \tag{11-11}$$

donde $\mathscr{D}_{AB}$ = difusividad global, cm^2/s
T = temperatura, K
M_A, M_B = pesos moleculares de los gases A y B
p_t = presión total de la mezcla gaseosa, atm

[7]Véase J. 0. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids". Págs. 539, 578, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.

---

* Los valores de σ y ϵ/k_B son de J. 0. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Págs. 1110-1112, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954 (también de Addenda y Corrigenda, Pág. ll). Estos valores se calcularon con datos de viscosidad y son aplicables a temperaturas superiores a 100 K.

† Los valores de T_c, p_c y V_c son de K. A. Kobe y R. E. Lynn, Jr., *Chem. Rev., 52, 117-236 (1952);* F. D. Rosinni (ed.), *Am. Petrol. Inst. Res. Proj.,* Carnegie Institute of Technology, 44 (1952).

REFERENCIA: Tomado con permiso de R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1960.

Tabla ll-l Constantes de Lennard-Jones y propiedades críticas.

Sustancia	Peso molecular	Parámetros de Lennard-Jones*		Constantes críticas+		
		σ, Å	ε/k_B, K	T_c, K	p_c, atm	V_c, cm³/mol g
Elementos ligeros						
H_2	2.016	2.915	38.0	33.3	12.80	65.0
He	4.003	2.576	10.2	5.26	2.26	57.8
Gases nobles						
Ne	20.183	2.789	35.7	44.5	26.9	41.7
Ar	39.944	3.418	124.0	151.0	48.0	75.2
Kr	83.80	3.61	190.0	209.4	54.3	92.2
Xe	131.3	4.055	229.0	289.8	58.0	118.8
Sustancias poliatómicas simples						
Aire	28.91	3.617	97.0	132.0	36.4	86.6
N_2	28.02	3.681	91.5	126.2	33.5	90.1
O_2	32.00	3.433	113.0	154.4	49.7	74.4
O_3	48.00	.	. .	268.0	67.0	89.4
CO	28.01	3.590	110.0	133.0	34.5	93.1
CO_2	44.01	3.996	190.0	304.2	72.9	94.0
NO	30.01	3.470	119.0	180.0	64.0	57.0
N_2O	44.02	3.879	220.0	309.7	71.7	96.3
SO_2	64.07	4.290	252.0	430.7	77.8	122.0
F_2	38.00	3.653	112.0			
Cl_2	70.91	4.115	357.0	417.0	76.1	124.0
Br_2	159.83	4.268	520.0	584.0	102.0	144.0
I_2	253.82	4.982	550.0	800.0		
Hidrocarburos						
CH_4	16.04	3.822	137.0	190.7	45.8	99.3
C_2H_2	26.04	4.221	185.0	309.5	61.6	113.0
C_2H_4	28.05	4.232	205.0	282.4	50.0	124.0
C_2H_6	30.07	4.418	230.0	305.4	48.2	148.0
C_3H_6	42.08	. . . .	. . . .	365.0	45.5	181.0
C_3H_8	44.09	5.061	254.0	370.0	42.0	200.0
n-C_4H_{10}	58.12		.	425.2	37.5	255.0
i-C_4H_{10}	58.12	5.341	313.0	408.1	36.0	263.0
n-C_5H_{12}	72.15	5.769	345.0	469.8	33.3	311.0
n-C_6H_{14}	86.17	5.909	413.0	507.9	29.9	368.0
n-C_7H_{16}	100.20	.	. .	540.2	27.0	426.0
n-C_8H_{18}	114.22	7.451	320.0	569.4	24.6	485.0
n-C_9H_{20}	128.25	. . .		595.0	22.5	543.0
Cicloexano	84.16	6.093	324.0	553.0	40.0	308.0
C_6H_6	78.11	5.270	440.0	562.6	48.6	260.0
Otros compuestos orgánicos						
CH_4	16.04	3.822	137.0	190.7	45.8	99.3
CH_3Cl	50.49	3.375	855.0	416.3	65.9	143.0
CH_2Cl_2	84.94	4.759	406.0	510.0	60.0	
$CHCl_3$	119.39	5.430	327.0	536.6	54.0	240.0
CCl_4	153.84	5.881	327.0	445.4	45.0	276.0
C_2N_2	52.04	4.38	339.0	400.0	59.0	
COS	60.08.	4.13	335.0	378.0	61.0	
CS_2	76.14	4.438	488.0	552.0	78.0	170.0

$\sigma_{AB}, \epsilon_{AB}$ = constantes de la función de Lennard-Jones de energía potencial para el par molecular *AB;* σ_{AB} está dada en Å .
Ω_{AB} = integral de colisión, que debe ser igual a la unidad si las moléculas fueran esferas rígidas, y que es una función de $k_B T/\epsilon_{AB}$ *para* gases reales (k_B = constante de Boltzmann)

Puesto que se usa la función de Lennard-Jones de energía potencial, la ecuación sólo es estrictamente válida para gases no polares. Las constantes de Lennard-Jones para el par molecular desigual AB pueden estimarse a partir de los valores para los pares iguales *AA* y *BB:*

$$\sigma_{AB} = \tfrac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \tag{11-12}$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} \tag{11-13}$$

Las constantes de fuerza para muchos gases pueden encontrarse en la literatura, y en la Tabla 1 l-l se incluyen algunas. Las que no existen disponibles pueden calcularse en forma aproximada por medio de las expresiones

$$\sigma = 1.18\ V_b^{1/3} \tag{11-14}$$

$$\frac{k_B T}{\varepsilon} = 1.30 \frac{T}{T_c} \tag{11-15}$$

donde k_B = constante de Boltzmann
T_c = temperatura crítica
V_b = volumen por mol (cm^3/mol g) al punto de ebullición normal

Si resultara necesario, V_b puede estimarse sumando los incrementos de volumen para los átomos que constituyen la molécula (ley de Kopp). Estos incrementos se muestran en la Tabla 11-2. En la Tabla 11-3 se da la integral de colisión Ω_{AB} en función de $k_B T/\epsilon_{AB}$. Estos datos y las ecuaciones permiten estimar la difusividad de cualquier gas. Para los gases polares, o para presiones mayores de 0.5 de la presión crítica, los errores pueden ser superiores al 10%. Los efectos de la composición sobre $\mathscr{D}$ son pequeños para los gases en condiciones moderadas, por lo que se puede emplear el mismo procedimiento como una aproximación, para las mezclas de varios componentes. Es posible lograr un mejor resultado para mezclas múltiples combinando las difusividades binarias con correlaciones empíricas.*

Para evaluar la difusividad de Knudsen podemos usar la siguiente ecuación para la velocidad molecular promedio $\bar{v}$ de un componente gaseoso en una mezcla:

$$\bar{v}_A = \left(\frac{8R_g T}{\pi M_A}\right)^{1/2} \tag{11-16}$$

[8] Véase R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", 3a. Ed., Cap. 11, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

Tabla 11-2 Incrementos de volumen para estimar el volumen molecular al punto de ebullición normal.

Tipo de átomo en la molécula	Incremento de volumen cm^3/mol g
Azufre	25.6
Carbono	14.8
Cloro terminal, R-Cl	21.6
Cloro intermedio, —CHCl—	24.6
Flúor	8.7
Fósforo	27.0
Helio	1.0
Hidrógeno	3.7
Mercurio	15.7
Nitrógeno en aminas primarias	10.5
Nitrógeno en aminas secundarias	12.0
Oxigeno en cetonas y aldehídos	7.4
Oxigeno en éteres y ésteres metílicos	9.1
Oxígeno en éteres y ésteres etílicos	9.9
Oxigeno en éteres y ésteres más elevados	11.0
Oxígeno en ácidos	12.0
Oxígeno enlazado a S, P o N	8.3
Para compuestos orgánicos cíclicos:	
Anillo de tres miembros	-6.0
Anillo de cuatro miembros	-8.5
Anillo de cinco miembros	-11.5
Anillo de seis miembros	-15.0
Naftaleno	-30.0
Antraceno	-47.5

REFERENCIA: Tomado en parte de C. N. Satterfield y T. K. Sberwood, "The Role of Diffusion in Catalysis", Pág. 9, Adison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.

Al combinar esta ecuación con la (11-10), se obtiene la expresión para $(\mathscr{D}_K)_A$ en un poro circular con un radio a,

$$(\mathscr{D}_K)_A = 9.70 \times 10^3 a \left(\frac{T}{M_A}\right)^{1/2} \tag{11-17}$$

donde $(\mathscr{D}_K)_A$ **está en** centímetros **cuadrados por** segundo, a está en centímetros y T en grados Kelvin.

Ejemplo 11-1. Estime la difusividad del SO_2 en las condiciones del Ej. 10-1.

SOLUCIÓN: La composición del gas es aproximadamente 94% de aire, siendo el resto SO_2 y SO_3. Por tanto, una simplificación satisfactoria seria la de considerar al sistema como una mezcla binaria de aire y SO_2.

Tabla 11-3 Valores de Ω_{AB} para cálculos de difusividades (modelo de Lennard-Jones).

$k_B T/\varepsilon_{AB}$	Ω_{AB}	$k_B T/\varepsilon_{AB}$	Ω_{AB}
0.30	2.662	2.0	1.075
0.35	2.476	2.5	1.000
0.40	2.318	3.0	0.949
0.45	2.184	3.5	0.912
oso	2.066	4.0	0.884
0.55	1.966	5.0	0.842
0.60	1.877	7.0	0.790
0.65	1.798	10.0	0.742
0.70	1.729	20.0	0.664
0.75	1.667	30.0	0.623
0.80	1.612	40.0	0.596
0.85	1.562	50.0	0.576
0.90	1.517	60.0	0.560
0.95	1.476	70.0	0.546
1.00	1.439	80.0	0.535
1.10	1.375	90.0	0.526
1.20	1.320	100.0	0.513
1.30	1.273	200.0	0.464
1.40	1.233	300.0	0.436
1.50	1.198	400.0	0.417
1.75	1.128		

REFERENCIA: Tomado con permiso de J. 0. Hirshfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Págs. 1126-1127, John Wiley & Sons, lnc., New York, 1954.

De la Tabla ll-l, **los datos** para el aire son:

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 97°K \qquad \sigma = 3.617 \text{ Å o } 3.617 \times 10^{-10} \text{ m, o } 0.3617 \text{ nanómetros}$$

y para el SO_2.

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 252°K \qquad \sigma = 4.290 \text{ Å } (0.429 \text{ nm})$$

de las Ecs. (11-12) y (1 1-13),

$$\sigma_{AB} = \text{t}(3.617 + 4.290) = 3.953 \text{ Å } (0.3953 \text{ nm})$$

$$\varepsilon_{AB} = k_B[97(252)]^{1/2}$$

A la temperatura de 480 °C,

$$\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} = \frac{k_B(753)}{k_B[97(252)]^{1/2}} = 4.8$$

por lo que, de la Tabla ll-3

$$\Omega_{AB} = 0.85$$

Sustituyendo estos valores en la Ec. (1 l-l 1) se obtiene

$$\mathscr{D}_{SO_2\text{-aire}} = 0.0018583 \frac{753^{3/2}(1/64.1 + 1/28.9)^{1/2}}{(790/760)(3.953)^2(0.85)}$$

$$= 0.629 \text{ cm}^2/\text{s } (0.629 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s})$$

Ejemplo 11-2. Un catalizador de níquel para la hidrogenación de etileno tiene un radio medio de poros de 50 Å . Calcule las difusividades global y de Knudsen del hidrógeno para este catalizador a 100 "C, y a presiones de 1 y 10 atm, en una mezcla de hidrógeno-etano.

SOLUCIÓN: De la Tabla 11-1, para el Hz

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 38 \text{ K} \qquad \sigma = 2.915 \text{ Å}$$

Y para el C_2H_6,

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 230 \text{ K} \qquad \sigma = 4.418 \text{ Å}$$

Entonces, para la mezcla, de las Ecs. (11-12) y (11-13),

$$\sigma_{AB} = \tfrac{1}{2}(2.915 + 4.418) = 3.67 \text{ Å}$$

$$\varepsilon_{AB} = k_B[38(230)]^{1/2}$$

Y

$$\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} = \frac{273 + 100}{[38(230)]^{1/2}} = 4.00$$

De la Tabla 11-3,

$$\Omega_{AB} = 0.884$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Chapman-Enskog (1 l-l 1), se obtiene la difusividad global,

$$\mathscr{D}_{H_2, C_2H_6} = 0.001858 \frac{373^{3/2}(1/2.016 + 1/30.05)^{1/2}}{p_t(3.67)^2(0.884)} = \frac{0.86}{Pt}$$

Esto nos da 0.86 cm^2/s a 1 atm. o 0.086 cm^2/s a 10 atm.

La difusividad de Knudsen, que es independiente de la presión, se obtiene de la Ec. (11-17):

$$(\mathscr{D}_K)_{H_2} = 9.70 \times 10^3(50 \times 10^{-8})\left(\frac{373}{2.016}\right)^{1/2} = 0.065 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Estos resultados muestran que a 1 atm de presión, la difusividad de Knudsen es muy inferior a la global. Por tanto, la difusión de Knudsen controla la velocidad de difusión. A 10 atm, ambas difusividades son importantes.

Ejemplo 11-3. (*a*) Calcule la difusividad combinada del hidrógeno en una mezcla de etano, etileno e hidrógeno, en un poro de radio igual a 50 Å (5.0 nm) a dos presiones totales, 1 y 10 atm. Suponga que el poro está cerrado en uno de sus extremos y que el extremo abierto está expuesto a una mezcla de etileno e hidrógeno. La pared del poro es un catalizador para la reacción

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

La temperatura es 100 °C.

(b) Para efectuar una comparación, calcule la difusividad combinada del hidrógeno, por medio de la difusión a través de un capilar no catalítico de radio igual a 50 Å (5.0 nm). El hidrógeno se alimenta en un extremo y el etano en el otro. La presión se mantiene al mismo nivel en los dos extremos del capilar. Efectúe los cálculos para dos composiciones, y_{H_2} = 0.5 y 0.8.

SOLUCIÓN: (*a*) Suponga que la combinación binaria $H_2—C_2H_6$ es satisfactoria para representar la difusión del hidrógeno en el sistema de tres componentes. A partir de la estequiometría de la reacción, se sabe que las velocidades molales de difusión del H_2 y del C_2H_6 son iguales y de direcciones opuestas. Por tanto, α = 0, y se puede aplicar la Ec. (11-4). En base a los resultados del Ej. 11-2,

$$D = \begin{cases} \dfrac{1}{1/0.86 + 1/0.065} = 0.060 \text{ cm}^2/\text{s } (0.060 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) & \text{a 1 atm} \\[2ex] \dfrac{1}{1/0.086 + 1/0.065} = 0.037 \text{ cm}^2/\text{s } (0.037 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) & \text{a 10 atm} \end{cases}$$

(b) Para difusión a presión constante, se debe usar la Ec. (11-2). De la Ec. (11-3),

$$\alpha = 1 + \frac{N_{C_2H_6}}{N_{H_2}} = 1 - \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{C_2H_6}}} = 1 - \sqrt{\frac{2.016}{30.05}} = 0.741$$

Entonces, a y_{H_2} = 0.5 y usando la Ec. (11-2),

$$D = \frac{1}{[1 - 0.741(0.5)]/\mathscr{D}_{H_2-C_2H_6} + 1/(\mathscr{D}_K)_{H_2}} = \frac{1}{0.630/\mathscr{D}_{H_2-C_2H_6} + 1/(\mathscr{D}_K)_{H_2}}$$

La expresión para las dos presiones es

$$
D = \begin{cases} \dfrac{1}{0.630/0.86 + 1/0.065} = 0.062\ \text{cm}^2/\text{s}\ (0.062 \times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}) & \text{a I atm} \\[2ex] \dfrac{1}{0.630/0.086 + 1/0.065} = 0.044\ \text{cm}^2/\text{s}\ (0.044 \times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}) & \text{a 10 atm} \end{cases}
$$

Ay, = 0.8, los dos resultados son

$$
D = \begin{cases} 0.063\ \text{cm}^2/\text{s}\ (0.063 \times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}) & \text{a 1 atm} \\ 0.050\ \text{cm}^2/\text{s}\ (0.050 \times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}) & \text{a 10 atm} \end{cases}
$$

Este ejemplo ilustra el siguiente punto. La variación de D con respecto ay. depende de la importancia de la difusión global. En el caso extremo en el que controla el mecanismo de Knudsen, la composición no tiene efecto sobre D. Cuando la difusión global es importante, el efecto es una función de α. Para una contradifusión equimolar, $\alpha = 0$ y y_A no tiene influencia sobre D. En nuestro ejemplo, donde $\alpha = 0.741$ y a 10 atm de presión, D solamente aumentó de 0.044 a 0.050 cm^2/s cuando y_{H_2} aumentó de 0.5 a 0.8.

Nótese también que, bajo las condiciones de reacción en un poro, tal como sucede en la parte (u), la relación de las velocidades de difusión de la especie considerada está determinada por la estequiometría. En contraste, la Ec. (11-8) resulta aplicable para los sistemas no reaccionantes a presión constante.

11-2 Difusión en líquidos

La trayectoria libre media en los líquidos es tan pequeña que la difusión de Knudsen resulta insignificante. Por tanto, la velocidad de difusión no se afecta por el diámetro de los poros ni por la presión (en ausencia de difusión superficial). La difusividad *efectiva* está determinada por la difusividad molecular y por la estructura de los poros de gránulo catalítico. Puesto que las moléculas de los líquidos están muy cercanas unas de otras, la difusión de un componente se afecta fuertemente por los campos de fuerza de las moléculas cercanas y de la pared de los poros. Como resultado, las difusividades dependen de la concentración y son difíciles de predecir. En forma aproximada, podemos expresar el flujo específico de difusión del componente A en un solo poro cilíndrico como

$$
N_A = -\mathscr{D}_{AB}\frac{dC_A}{dx} \tag{11-18}
$$

donde $\mathscr{D}_{AB}$ es la difusividad molecular del líquido A en la solución de A y B, y dC_A/dx es el gradiente de concentración en la dirección de la difusión.

Los valores de $\mathscr{D}_{AB}$ son muy inferiores a los de los gases y, en general, son del orden de 1 x 10^{-5} cm^2/s. Para gases (por ejemplo, hidrógeno) disueltos en líquidos, la difusividad puede ser de un orden de magnitud mayor, tal como lo ilustran los Ejs. 10-9 y 11-8. Existen diversas correlaciones[9] para estimar las difusividades en líquidos a bajas concentraciones (dilución infinita). Estas expresiones pueden usarse como valores aproximados en problemas de reactores, pero son inciertas y en algunos casos no es posible despreciar el gran efecto de la concentración sobre $\mathscr{D}_{AB}$.

La necesidad de difusividades en fase líquida resulta muy notoria en problemas de reactores de suspensión o de lecho percolador. Aunque esté presente una fase gaseosa, el mojado de las partículas catalíticas por parte del líquido significa que los poros estarán esencialmente llenos de líquido. Puesto que las difusividades en líquidos son inferiores a las que se presentan en los gases, las resistencias al transporte interno pueden tener un efecto mayor sobre la velocidad total en los reactores de lecho percolador que en los de lecho fijo para gas-sólido (dos fases). Este efecto se ilustra en el Ej, 11-8. Incluso en los reactores de suspensión con partículas catalíticas del orden de 100 micras de diámetro, la difusión intragranular puede afectar a la velocidad total.[10]

11-3 Difusión en catalizadores porosos

Se ha acumulado[11] una gran cantidad de información de difusividades efectivas en poros llenos de gas. Puesto que los reactores normalmente operan en estado estable y prácticamente a presión constante, también se han medido difusividades en estas condiciones.

El aparato usual es de tipo de flujo estable,[12] tal como el que se ilustra en la Fig. ll-1 para el estudio de las velocidades de difusión de H_2 y N_2. La difusividad efectiva se define en términos de estas velocidades (por unidad de área total de sección transversal) por medio de la ecuación

$$(N_A)_e = -D_e \frac{dC_A}{dr} = -\frac{p}{R_g T} D_e \frac{dy_A}{dr} \tag{11-19}$$

donde el subíndice e de N_A enfatiza que se trata de un flujo de difusión en un catalizador poroso en vez de un poro único, tal como sucede para la Ec. (1 l-l). Si usamos la difusividad D independiente de la concentración que nos da la Ec. (1 1-4), el valor de D_e para un gránulo poroso también será constante. Entonces, la Ec. (11-19) puede integrarse para obtener

[9] Véase R. C. Reid, J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", 3a. Ed., Cap. 11, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

[10] Takehiko Furusawa y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12, 197 (1979).**

[11] Véase un resumen de los datos disponibles hasta 1969 en C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Págs. 56-77, Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Mass., 1970. Véase también C. N. Satterfield y P. J. Cadle, *Ind. Eng. Chem. Fund. Quart., 7, 202 (1968); Process Design Develop.,* 7, 256 (1968); L. F. Brown, H. W. Haynes y W. H..Manogue, *J. Catalysis*, **14,220 (1969).**

[12] Propuesto originalmente por E. Wicke y R. Kallenbach [*Kolloid-Z., 17, 135* (1941)].

A—Cámaras de mezclado
C-Detector para determinar la proporción de N_2 en la corriente de H_2
D-Detector para determinar la proporción de H_2 en la corriente de N_2
E-Medidores de flujo
P-Tableta de catalizador
G-Dispositivo para igualar las presiones

Fig. ll-l Aparato a presión constante para medir velocidades de difusión en catalizadores porosos.

$$(N_A)_e = -\frac{p}{R_g T} D_e \frac{(y_A)_2 - (y_A)_1}{\Delta r} \tag{11-20}$$

donde Ares el espesor del catalizador. El experimento descrito en la Fig. 1 l-l, permite calcular $(N_A)_e$ a partir de los flujos y composiciones determinados experimentalmente. Con esto se puede evaluar fácilmente una difusividad efectiva experimental con la **Ec.** (11-20).

También se han usado métodos dinamicos para medir D_e. Por **ejemplo,**[13] se puede insertar una entrada de pulsación del componente A que se difunde, en una corriente de helio que fluye por la cámara superior de la Fig. 11-2. Por la **cámara** inferior fluye helio puro. Parte de la pulsación de A se difunde a través del gránulo y se mide como pulsación de respuesta en el detector de la corriente inferior. Para altas velocidades de flujo de un componente no adsorbente, la difusividad efectiva está dada por

$$D_e \doteq \frac{(\Delta r)^2 \varepsilon_p}{6\mu_1} \tag{11-21}$$

donde μ_1 es el primer momento (tiempo de retención) del componente que se difunde en el granulo. Se obtiene de la medición de la respuesta de pulsación $C_A(t)$ por medio de la ecuación

[13] **Gulsen** Dogu y J. M. Smith, *AIChE J.*, **21**, *58* (1975).

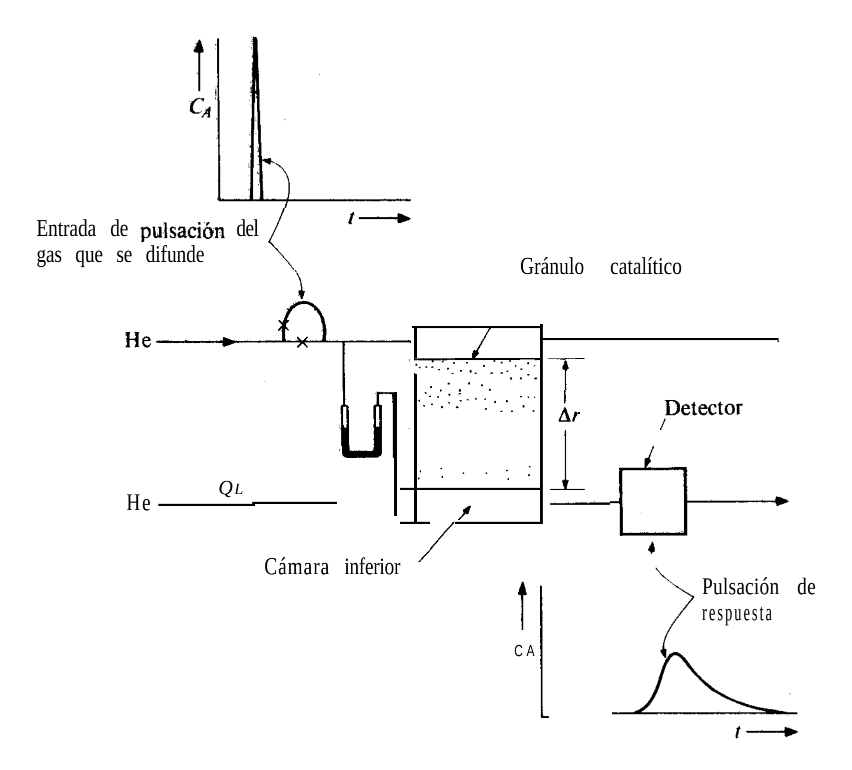


Fig. 11-2 Método **dinámico** para medir difusividades en catalizadores porosos.

$$\mu_1 = \frac{\int_0^\infty C_A(t)t\,dt}{\int_0^\infty C_A(t)\,dt} \qquad (11\text{-}22)$$

donde $C_A(t)$ = **concentración** (función del tiempo, t) en la pulsación de respuesta
ϵ_p = porosidad del granulo
4 = longitud del **gránulo**

Se han desarrollado otras ecuaciones" tanto para componentes adsorbentes como para velocidades de flujo mas bajas en las caras del gránulo (véase el Prob. ll .5).

En principio, la comparación de difusividades de experimentos de estado estable y dinamicos, puede permitir obtener información sobre la estructura de los poros. Por ejemplo, los poros con un extremo cerrado no deben afectar a la difusión en estado estable, pero sí tiene influencia sobre los resultados de experimentos dinámicos. De hecho, las incertidumbres en la precisión de los resultados experimentales han

[14] A. Burghardt y J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, *34,367 (1979)* y Gulsen Dogu y J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, **23**, *123 (1976).*

impedido hasta ahora lograr comparaciones significativas. Otro método para evaluar difusividades efectivas, suponiendo que se conozca la ecuación de velocidad de, la etapa química, consiste en la comparación de la velocidad total observada con la pronosticada, combinando la ecuación para la etapa química con la resistencia al transporte de masa en el interior de la partícula (véase Ej. ll-9 para una variación de este método).

En ausencia de datos experimentales es necesario estimar D_e en base a las propiedades físicas del catalizador. En este caso, el primer paso consiste en evaluar la difusividad para un solo poro cilíndrico, esto es, evaluar D a partir de la Ec. (11-4). Entonces se usa un *modelo* geométrico del sistema de poros para pasar de D a D_e para el gránulo poroso. Es necesario usar un modelo debido a la complejidad geométrica de los espacios vacíos. El modelo óptimo es una representación realista de la geometría de los espacios vacíos, con bases maternaticas relativamente simples, y que puede describirse en términos de las propiedades físicas del granulo catalítico de fácil medición. Tal como se mencionó en el Cap. 8, estas propiedades son el área superficial y el volumen de poros por gramo, la densidad de la fase sólida y la distribución del volumen de espacios vacíos de acuerdo con el tamaño de los poros.

Modelo de poros paralelos. Wheeler[15] propuso un modelo, basado en la primera de estas tres propiedades, para representar la distribución monodispersa de tamaños de poros en un gránulo de catalizador. La Ec. (8-9) permite obtener la porosidad ϵ_p a partir de ρ_s y V_g. Se obtiene[16] después un radio medio de poros $\bar{a}$ escribiendo las ecuaciones para el volumen y la superficie totales de poros en un granulo. El resultado, que se desarrolla como la Ec. (8-18) es

$$\bar{a} = \frac{2V_g}{S_g} \qquad (11\text{-}23)$$

Usando V_g, S_g y ρ_s, Wheeler sustituyó el granulo poroso complejo por un conjunto (de porosidad ϵ_p) de poros cilíndricos de radio $\bar{a}$. Para predecir el valor de D_e a partir del modelo, la única otra propiedad necesaria es la longitud x_L de la trayectoria de difusión. Si suponemos que, en promedio, el poro forma un ángulo de 45 °C con la coordenada r en la dirección de difusión resultante (por ejemplo, la dirección radial en un gránulo esférico), $x_L = \sqrt{2}r$. Debido a las interconexiones de los poros y a la forma no cilíndrica, este valor de x_L no es muy satisfactorio. Por tanto, se ha hecho costumbre definir x_L en términos de un parámetro ajustable, el *factor de tortuosidad* δ, como sigue:

$$x_L = \delta r \qquad (11\text{-}24)$$

Bajo estas condiciones, se puede ya predecir una difusividad efectiva combinando la Ec. (1 l-l) para un solo poro con este modelo de poros paralelos. Para convertir D,

---

[15] **A. Wheeler, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. II, Cap. 2. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955; A. Wheeler, "Advances in Catalysis". Vol. III, Pág. 250, Academic Press, Inc., New York, 1951.**

[16] **Recuérdese de la Sec. 8-3 que, independientemente de la complejidad de la estructura de los espacios vacíos, se supone que son poros cilíndricos.**

que está basada en el área de sección transversal del poro, a una difusividad basada en el Brea total perpendicular a la dirección de difusión, debe multiplicarse por la porosidad. En la Ec. (1 l-l), x es la longitud para un solo poro cilíndrico recto. Para transformar esta longitud en la trayectoria de difusión en un gránulo poroso, x_L de la Ec. (11-24) debe sustituirse por x. Con estas modificaciones, el flujo de difusión en el gránulo poroso será

$$(N_A)_e = -\frac{p}{R_g T}\frac{\varepsilon D}{\delta}\frac{dy_A}{dr} \qquad (11\text{-}25)$$

La comparación con la Ec. (11-19) muestra que la difusividad efectiva es

$$D_e = \frac{\varepsilon D}{\delta} \qquad (11\text{-}26)$$

donde D está dada (en ausencia de difusión superficial) por la Ec. (11-4). El uso de la Ec. (11-26) para predecir D_e está limitado por la incertidumbre de 6. La comparación de D_e en la Ec. (11-26) con los valores obtenidos con datos experimentales usando la Ec. (1 1-20), muestra que δ varía desde menos de uno a más de 6.[17]

Modelo de poros en desorden. Este modelo se desarrolló originalmente para gránulos que contengan un sistema de poros bidispersados, tal como la alúmina descrita en el Cap. 8 (véase la Fig. 8-8). Se supone que el gránulo consiste de un conjunto de partículas pequeñas. Cuando las propias partículas contienen poros (micr.oporos), existe tanto una distribución de volumen de macroporos como de microporos. Los espacios vacíos no se consideran como capilares, sino como una serie de regiones vacías cortas que rodean y están rodeadas por partículas individuales, tal como lo indica la Fig. 11-3. La naturaleza de la interconexión de regiones vacías macro y micro es la esencia del modelo. Se supone que el transporte en el gránulo se verifica por una combinación de difusión a través de las regiones macro (de fracción de espacios vacíos ϵ_M), las regiones micro (de fracción de espacios vacíos ϵ_μ), y una contribución que implica ambas regiones. Se supone que tanto la región micro como la macro, pueden representarse como poros cilíndricos rectos de radios promedio $\bar{a}_M$ y $\bar{a}_\mu$. La magnitud de las contribuciones individuales depende de las áreas transversales efectivas (perpendiculares a la dirección de difusión). Los detalles de este desarrollo pueden consultarse en otras referencias,[18] pero, en general, estas áreas se evalúan en base a la probabilidad de la interconexión de poros. La expresión resultante para D_e puede escribirse como

[17] Los factores de tortuosidad interiores a la unidad pueden presentarse cuando la difusión superficial es insignificante. Esto se debe a que D_e aumenta, mientras que D, tal como se definió en la Ec. (1 1-4), no incluye esta contribución. Véase en la Sec. 11-4 un valor de D corregido para incluir la difusión superficial. C. N. Satterfield ("Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Mass., 1970) ha resumido la información aparecida en la literatura y recomienda el uso de $\delta = 4$ cuando la difusión superficial es insignificante. Véase también P. Carman, *Trans. Inst. Chem. Engs.*, 15, 150 (1937).

[18] N. Wakao y J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci., 17, 825 (1962); Ind. Eng. Chem., Fund. Quart., 3,* 123 (1964).

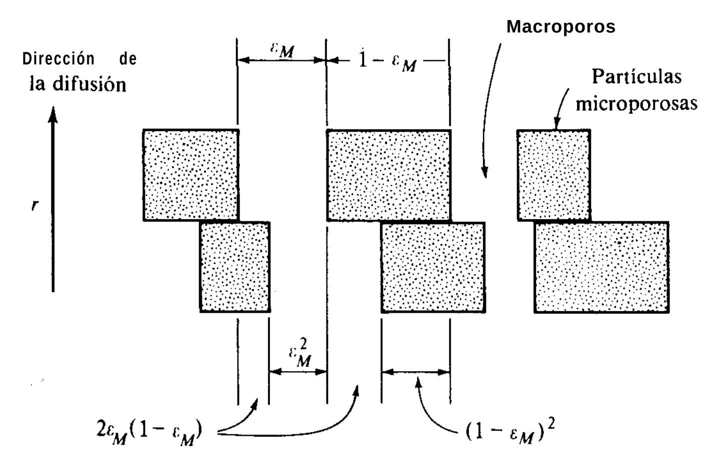


Fig. **11-3** Modelo de poros en desorden.

$$D_e = \bar{D}_M \varepsilon_M^2 + \frac{\varepsilon_\mu^2(1 + 3\varepsilon_M)}{1 - \varepsilon_M} \bar{D}_\mu \tag{11-27}$$

En este caso, $\bar{D}_M$ y $\bar{D}_\mu$ se obtienen aplicando la Ec. (11-4) a las regiones macro y micro. De esta forma,

$$\frac{1}{\bar{D}_M} = \frac{1}{\mathscr{D}_{AB}} + \frac{1}{(\bar{\mathscr{D}}_K)_M} \tag{11-28}$$

$$\frac{1}{\bar{D}_\mu} = \frac{1}{\mathscr{D}_{AB}} + \frac{1}{(\bar{\mathscr{D}}_K)_\mu} \tag{11-29}$$

Los conceptos presentados hacen evidente que en este modelo no interviene un factor de tortuosidad.[19] La longitud real de la trayectoria es igual a la coordenada de distancia en la dirección de la difusión. Para aplicar la Ec. (11-27) se necesitan las fracciones de espacios vacíos y los radios medios de poros tanto para la región como para la micro. Los radios medios de poros pueden evaluarse para la región macro aplicando la Ec. (11-23) a dicha región. Sin embargo, a_M debe obtenerse a partir de la distribución del volumen de poros, tal como se describe en la Sec. 8-7. Los radios medios de poros son necesarios para calcular $(\mathscr{D}_K)_M$ y $(\mathscr{D}_K)_\mu$ a partir de las Ecs. (11-28) y (11-29).

El modelo de poros en desorden también puede aplicarse a sistemas monodispersos. Para un gránulo que solamente contenga macroporos, $\epsilon_\mu = 0$ y la Ec. (11-27) se transforma en

$$D_e = \bar{D}_M \varepsilon_M^2 \tag{11-30}$$

[19] Por lo que en el modelo de poros en desorden no está involucrado un parámetro ajustable.

Análogamente, para un material como gel de sílice, para el cual $\epsilon_M = 0$, la difusividad efectiva es

$$D_e = \bar{D}_\mu \varepsilon_\mu^2 \tag{11-31}$$

La comparación de estas dos ecuaciones con la Ec. (11-26) indica que $\delta = 1/\epsilon$. La importancia del modelo de poros en desorden radica en que la difusividad efectiva es proporcional al cuadrado de la porosidad. Esto ha sido propuesto también por Weisz y Schwartz.[20] Johnson y Stewart[21] han desarrollado otro modelo para predecir D_e, que utiliza la distribución del volumen de poros. Satterfield y Cadle[22] y Brown y cols.[23] han evaluado este modelo y el de poros en desorden con muchos datos experimentales.

Los siguientes ejemplos ilustran los métodos descritos para la evaluación de D_e a partir de información experimental y para medir su valor en base a un modelo de poros.

Ejemplo 11-4. Rothfeld[24] ha metido velocidades de difusión para el isobutano en el sistema isobutano-helio, a través de un cilindro compactado de alúmina de $\frac{1}{8}$ plg de longitud (diámetro $\frac{1}{8}$ plg). Las mediciones se efectuaron a 750 mm de Hg de presión total y 25 °C, y la dirección de difusión a través del gránulo fue paralelo al eje central. Se dispone de los siguientes datos:

$$S_g = 76 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\varepsilon_M = 0.18 \qquad \varepsilon_\mu = 0.34$$

$$\bar{a}_M = 4800 \text{ Å} \qquad \bar{a}_\mu = 84 \text{ Å}$$

La fracción molar del isobutano es 1.0 en una cara del gránulo y cero en la otra. Los resultados experimentales dieron

$$\frac{(N_A)_e\, R_g\, T\, \Delta r}{\mathscr{D}_{AB}\, p_t (y_2 - y_1)} = -0{,}023$$

donde N_A es el flujo de difusión del isobutano y $\mathscr{D}_{AB}$ es la difusividad global en el sistema isobutano-helio.

(a) Calcule el valor experimental de D_e. (6) ¿Qué factor de tortuosidad de poros indican estos datos? ¿Cuáles son los valores de δ_M que se predicen en base a los modelos de poros paralelos y poros en desorden?

SOLUCIÓN: (a) De acuerdo con el procedimiento del Ej. 11-1 (ecuación de Chapman-Enskog), la difusividad global en el sistema isobutano-helio a 750 mm de Hg de presión y 25 °C es

[20] P. B. Weisz y A. B. Schwartz, *J. Catalysis*, *1*, 399 (1962).
[21] M. F. L. Johnson y W. E. Stewart, *J. Catalysis*, *4*, *248* (1965).
[22] C. N. Satterfield y P. J. Cadle, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 7, *202* (1968); *Process Design Develop.*, 7, 256 (1968).
[23] L. F. Brown, H. W. Haynes y W. H. Manogue, *J. Catalysis*, 14, 220 (1969).
[24] L. B. Rothfeld, *AIChE.*, 9, 19 (1963).

$$\mathscr{D}_{AB} = 0.313 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Por lo que el flujo de difusión medido para el isobutano es

$$(N_A)_e = \frac{-0.023(0.313)(\frac{750}{760})(0 - 1.0)}{82(25 + 273)\frac{1}{8}(2.54)} = 9.1 \times 10^{-7} \text{ mol g/(s)(cm}^2\text{)}$$

Este valor de $(N_A)_e$ puede usarse en la Ec. (11-20) para calcular el valor experimental de D_e,

$$D_e = -\frac{(N_A)_e R_g T \Delta r}{p(y_2 - y_1)} = \frac{-9.1 \times 10^{-7}(82)(298)(\frac{1}{8})(2.54)}{\frac{750}{760}(0 - 1.0)} = 0.0072 \text{ cm}^2/\text{s}$$

(b) El modelo de ***poros paralelos*** está diseñado para un sistema de poros ***monodispersados,*** por lo que no es directamente aplicable a este catalizador. Puesto que los macroporos son mucho mayores que los microporos, un enfoque aproximado sería despreciar la contribución de los microporos al transporte de masa. Usando las propiedades macro en la Ec. (11-26) y el valor esperimental de D_e, se obtiene

$$D_e = 0.0072 = \frac{\varepsilon_M \bar{D}_M}{\delta_M} = \frac{0.180,}{\delta_M}$$

o

$$\delta_M = \frac{0.18\ \bar{D}_M}{0.0072}$$

La difusividad combinada en los macroporos está dada por la Ec. (11-28),

$$\frac{1}{\bar{D}_M} = \frac{1}{\mathscr{D}_{AB}} + \frac{1}{(\bar{D}_K)_M}$$

De la Ec. (11-17),

$$(\mathscr{D}_K)_M = 9.70 \times 10^3(4{,}800 \times 10^{-8})\left(\frac{298}{58.1}\right)^{1/2} = 1.10 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\frac{1}{\bar{D}_M} = \frac{1}{0.313} + \frac{1}{1.10}$$

$$\bar{D}_M = 0.243 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Entonces, el factor de tortuosidad sugerido por los datos es

$$\delta_M = \frac{0.18(0.243)}{0.0072} = 6.1$$

Si suponemos que toda la difusión se verifica en los macroporos, la Ec. (11-30) da D_e para el modelo de *poros* en *desorden.* Combinando la Ec. (11-30) con la (11-26) se obtiene

$$\frac{\varepsilon_M \bar{D}_M}{\delta_M} = D_e = \bar{D}_M \varepsilon_M^2$$

o

$$\delta_M = \frac{1}{\varepsilon_M} = \frac{1}{0.18} = 5.5$$

Lo que concuerda razonablemente con el resultado experimental. En realidad, este granulo es relativamente denso (tiene un valor de ε_M bajo) y probablemente se preparó con una alta presión de compactación. Por tanto, es muy probable que la difusión sea afectada por los microporos.[25]

Ejemplo 11-5. El material Vycor (sílice porosa) tiene un sistema de poros con menos interconexiones que la alúmina. El sistema de poros es monodispersado con una combinación poco usual de un radio medio de poros pequeño (45 Å) y una porosidad baja de 0.31. El Vycor puede considerarse más semejante a un conjunto de espacios vacíos individuales que a un conjunto de partículas rodeadas de espacios vacíos. Puesto que el modelo de poros en desorden esta basado en el concepto de un conjunto de partículas, resulta instructivo estudiar cómo se aplica al Vycor. Rao y Smith[26] midieron una difusividad efectiva para el hidrógeno de 0.0029 cm^2/s en el Vycor. El aparato era similar al de la Fig. 1 l-l, y los datos se obtuvieron usando un sistema H_2—N_2 a 25 °C y 1 atm. Prediga la difusividad efectiva en base al modelo de poros en desorden.

SOLUCIÓN: Solamente hay microporos, por lo que es necesario predecir D_e en base a la Ec. (Il-3 1). Además, el transporte de masa en los poros pequeños será predominantemente por difusión de Knudsen. Por tanto, de la Ec. (11-29) $\bar{D}_\mu = (\mathscr{D}_K)_\mu$, Y

$$D_e = (\bar{\mathscr{D}}_K)_\mu \varepsilon_\mu^2$$

$$(\bar{\mathscr{D}}_K)_\mu = 9.7 \times 10^3 (45 \times 10^{-8}) \left(\frac{298}{2.02}\right)^{1/2} = 0.053 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Entonces, el valor de D_e es

$$D_e = 0.053(0.31)^2 = 0.0050 \text{ cm}^2/\text{s}$$

---

[25] W. Wakao y J. M. Smith [*Chem. Eng. Sci.*, 17, 825 (1962)] han analizado en detalle los datos de Rothfeld. Estos datos se obtuvieron en un aparato del tipo que se muestra en la Fig. 1 l-l para el sistema butano-helio, esto significa que N_{He}/N_{C_4} es 3.80. La difusión dista muclio de ser equimolar, lo que sugiere que las Ecs. (11-28) y (11-29) para los valores de D no son exactos. Para este caso especifico, se debe usar la Ec. (11-2). En la mayoría de los sistemas reaccionantes, la retrodifusión de reactantes y productos es más cercana a la cquimolar, por lo que las Ecs. (11-28) y (11-29) son buenas aproximaciones.

[26] M. J. Rao y J. M. Smith, *AIChE J.*, 10, 243 (1964).

Este valor es 70% mayor que el resultado experimental, lo que indica que el modelo de poros en desorden es poco apropiado para el Vycor.

La tortuosidad experimental en base a la Ec. (11-26) es

$$\delta = \frac{0.310,}{D_e} = \frac{0.31(\bar{\mathscr{D}}_K)_\mu}{D_e} = \frac{0.31(0.053)}{0.0029} = 5.6$$

En contraste, la tortuosidad que produce el modelo de poros en desorden sería de $1/\epsilon$ = 3.2.

El gel de sílice de área superficial considerable, tiene poros más pequeños aún que los del Vycor, pero una fracción de espacios vacíos mayor; por ejemplo, para un tipo de gel de sílice $\epsilon = 0.486$ y $\bar{a}$ = ll Å . Schneider[27] estudió la difusión del etano en este material a 200 °C (a esta temperatura, la difusión superficial resultó despreciable) y encontró una difusividad efectiva para que δ en la Ec. (11-26) era 3.34. El valor que se predice en base al modelo de poros en desorden es de $1/\epsilon$ = 2.1. Nótese que con el modelo de Wheeler se predice que $\delta = \sqrt{2}$ para Vycor, gel de sílice y otros materiales porosos.

Conviene hacer algunas aclaraciones sobre los diversos materiales porosos. Los catalizadores porosos cubren una gama de posibilidades bastante limitada. La mayor variación radica posiblemente en la diferencia entre los gránulos con monodispersión y los de bidispersión, pero aun estas diferencias son pequeñas en comparación con materiales tales como carne de res seca y congelada, que se asemeja a un conjunto de fibras sólidas, y frutas secas congeladas, que tienen la apariencia de una estructura de un conjunto de pelotas de ping-pong con orificios en la superficie, que produce una fase continua de espacios vacíos.[28] Además, para gránulos sinterizados, en los que el proceso térmico ha reducido notablemente la interconexión de poros, se han llegado a medir factores de tortuosidad tan altos como 100.[29]

11-4 Difusión superficial

La difusión superficial es pertinente al estudio de la transferencia intragranular de masa, cuando su contribución es importante con respecto a la difusión en el espacio de los poros. Cuando se presenta una adsorción en capas multimoleculares la difusión superficial se explica en términos de un flujo de las capas más externas en forma de una fase condensada.[30] Sin embargo, el transporte superficial que interesa con relación a las reacciones se verifica en la capa monomolecular. Entonces, es más adecuado considerar, tal como lo propone deBoer[31] que dicho transporte es un proceso activado, dependiente de las características superficiales, así como de las moléculas

---

[27] Petr Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, 14, 886 (1968).

[28] J. C. Harper, *AIChE J.*, *8, 298 (1962).*

[29] J. H. Krasuk y J. M. Smith, *AIChE J.*, 18, 506 (1972).

[30] D. H. Everett en F. S. Stone (Ed.), Structure and Properties of Porous Materials, *Proc. Tenth Symp. Colston Res. Soc.*, Butterworth, London, Pág. 178, 1958.

[31] J. H. deBoer en "Advances in Catalysis", Vol. VIII, Pág. 18, Academic Press, Inc., New York, 1959.

adsorbidas. Supóngase que una molécula en la fase gas choca contra la pared del poro y es adsorbida. Esto produce dos posibles alternativas: desorción en el gas (difusión de Knudsen) o movimiento hacia un centro adyacente en la pared del poro (difusión superficial). Si se presenta una desorción, la molécula puede continuar su movimiento en el espacio vacío del poro, o puede ser readsorbida al chocar nuevamente con las paredes. Al moverse en el poro, la misma molécula puede ser transportada algunas veces a la superficie y otras a la fase gaseosa. Si este punto de vista es correcto, la contribución relativa de la difusión superficial aumentaria al incrementarse el área superficial (o al disminuir el tamaño del poro). Existe evidencia indicativa de que tal es el caso.[32]

La verificación experimental de la difusión superficial es generalmente indirecta, pues las concentraciones de las moléculas adsorbidas en la superficie son de difícil medición. Cuando se obtienen concentraciones de gases, surge el problema de separar las velocidades de transporte en la superficie y en el volumen de poros. Una de las soluciones consiste en medir N_A y N_B en el aparato que se muestra en la Fig. 1 l-l, usando un gas no adsorbible para *A*. Si la velocidad de difusión de *B* es mayor que la calculada a partir de N_A por medio de la Ec. (1 1-8), el exceso es atribuible a la difusión superficial. Barrer y Barrie[33] usaron este procedimiento con Vycor a temperatura ambiente, y encontraron que la difusión superficial es importante para gases tales como CO_2, CH, y C_2H_4, y despreciable para helio e hidrógeno. Rivarola[34] encontró que para el CO_2, la contribución superficial en un granulo de alúmina aumentaba la velocidad total de transferencia de masa en un 3.5 a 54% cuando las propiedades del macroporo variaban de $a_M = 1710$ Å y $\epsilon_M = 0.33$, a $\bar{a}_M = 348$ Å y $\epsilon_M = 0.12$.

Por analogía con la ley de Fick, una difusividad superficial $\mathscr{D}_s$ puede definirse en términos de una concentración superficial C_s en moles de adsorbato por centímetro cuadrado de superficie,

$$N_s = -\mathscr{D}_s \frac{dC_s}{dx} \tag{11-32}$$

donde N_s es la velocidad mola1 por perímetro unitario de superficie del poro. Para poder combinar las contribuciones superficiales y del volumen de poros en un *gránufo catalítico, el* flujo superficial debe estar basado en el Cea total del Catalizador perpendicular a la difusión y en la coordenada *r*. Si este flujo es $(N_s)_e$, entonces,

$$(N_s)_e = -D_s \rho_P \frac{d\bar{C}}{dr} \tag{11-33}$$

donde ρ_P es la densidad del catalizador y $\bar{C}$ representa ahora las moles adsorbidas por gramo de catalizador.[34] Para que sea útil, la Ec. (11-33) debe expresarse en términos

---

[32] J. B. Rivarola y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fund. Quart., 3. 308 (1964).*

[33] R. M. Barrer y J. M. Barrie, *Proc. Roy. Soc. (London),* A213, 250 (1952).

[34] Para relacionar $\mathscr{D}_s$ y D_s se requiere un modelo de la estructura porosa. Los modelos de poros paralelos y de poros en desorden han sido aplicados a la difusión superficial por J. H. Krasuk y J. M. Smith [*Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, 4, 102 (1965)] y J. B. Rivarola y J. M. Smith [*Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, 3, 308 (1964).

de la concentración en la fase gaseosa. Si la etapa de adsorción es rápida con respecto a la transferencia superficial de un punto a otro del catalizador, podemos suponer con bastante seguridad que existe un equilibrio entre las concentraciones en el gas y en la superficie. De otra forma, la relación entre las dos concentraciones depende de las velocidades intrínsecas de los dos procesos.[35] Si se supone un equilibrio, y si la isoterma es lineal, entonces,

$$\bar{C}_A = (K_A \bar{C}_m) C_g = K'_A \frac{p y_A}{R_g T} \tag{11-34}$$

donde el subíndice A se refiere al componente y K' es la forma lineal de la constante de equilibrio, en centímetros cúbicos por gramo. Esta última se obtiene a partir de la isoterma de Langmuir, Ec. (7-15), cuando la adsorción es suficientemente baja para que la forma lineal sea válida. Aplicando entonces la Ec. (11-33) al componente A,

$$(N_s)_e = -\frac{p}{R_g T} \rho_P K'_A D_s \frac{dy_A}{dr} \tag{11-35}$$

La Ec. (11-35) proporciona la difusión superficial de A en la misma forma en que la Ec. (11-19) se aplicó al transporte en fase gaseosa en los poros. Entonces, el flujo total y la difusividad efectiva total están dados por

$$(N_A)_t = -\frac{p}{R_g T} (D_e + \rho_P K'_A D_s) \frac{dy_A}{dr} \tag{11-36}$$

$$(D_e)_t = D_e + \rho_P K'_A D_s \tag{11-37}$$

Si se conocen la densidad del catalizador y la constante de equilibrio de adsorción, la Ec. (11-37) permite la evaluación de la difusividad total efectiva a partir de D_s. En la literatura técnica se han reportado valores de D_s obtenidos en diversas formas, dependientes de las definiciones de las concentraciones adsorbidas y de las constantes de equilibrio de adsorción. Schneider[36] ha resumido la mayor parte de la información existente para hidrocarburos ligeros sobre diversos catalizadores, en la forma definida por la Ec. (11-35). Dichos valores de D_s varían desde 10^{-3} a 10^{-6}, dependiendo de la naturaleza del adsorbente y de la cantidad adsorbida. La mayor parte de los valores quedan dentro del intervalo 10^{-4} a 10^{-5} cm^2/s. Los datos para otros adsorbatos[37] son de magnitudes similares y muestran que la variación con respecto a la concentración adsorbida puede ser considerable.

El efecto de la temperatura sobre D_s, considerando un proceso activado, se describe por medio de una expresión tipo Arrhenius,

---

[35] J. A. Moulijn y cols. [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16, 301 (1077)] han ampliado la teoría de difusión intragranular para tomar en cuenta las velocidades finitas de difusión superficial.

[36] Petr Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, 14, 886 (1968).

[37] R. A. W. Haul, *Angew. Chem.*, 62, 10 (1950); P. S. Carman y F. A. Raal, *Proc. Roy. Soc.* (London), 209A, 38 (1951), *Trans. Faraday Soc.*, 50,842 (1954); D. H. Everett en F. S. Stone (Ed.), Structure and Properties of Porous Materials, *Proc. Tenth Symp. Colston Res. Soc.*, Butterworth, London, Pág. 178, 1958.

$$D_s = Ae^{-E_s/R_gT}$$

donde E_s es la energía de activación para la difusión superficial. La variación de K'_A con la temperatura está dada por la ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K'_A}{dT} = \frac{\Delta H}{R_g T^2}$$

o

$$K'_A = A'e^{-\Delta H/R_gT}$$

La velocidad de difusión superficial observada, de acuerdo a la Ec. (11-35), será proporcional al producto $K'_A D_s$. Sustituyendo las expresiones anteriores de K'_A y D_s en la Ec. (11-35),

$$(N_s)_e = -\frac{p}{R_gT}\rho_P(AA')e^{-(1/R_gT)(\Delta H + E_s)}\frac{dy_A}{dr}$$

El término exponencial expresa una dependencia de la temperatura mucho más fuerte que la del coeficiente $1/T$. Si despreciamos este último, podemos expresar el efecto de la temperatura sobre la velocidad como

$$(N_s)_e = -A''e^{-(1/R_gT)(\Delta H + E_s)}$$

donde

$$A'' = AA'\frac{p\,y_A}{dr}\frac{}{R_gT}\rho_p$$

Esta ecuación muestra que la energía de activación observada o aparente para la difusión superficial, está relacionada a E_s por medio de

$$E' = \Delta H + E_s \tag{11-38}$$

Con los datos disponibles[38] se ve que E_s es solamente unas cuantas kilocalorías por mol. El calor de adsorción ΔH es generalmente mayor, especialmente para la quimisorción y es siempre negativo. Por consiguiente, el efecto *observado* es una disminución de la velocidad de la difusión superficial al aumentar la temperatura. Nótese que ΔH es negativa.

Considerando los supuestos y aproximaciones discutidas, es evidente que no existe una comprensión clara de la difusión superficial. Tenemos la esperanza de que las mejoras en las interpretaciones de la difusión superficial, permitirán una evaluación mas precisa de su efecto sobre las velocidades totales de reacción. Al considerar el efecto de las resistencias intragranulares en las Secs. 11-7 a 11-12, supondremos que el valor de D_s que se usará será el más apropiado, incluyendo, si es necesario, la contribución superficial.

[38] Petr Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, **14**, 886 (1968).

TRANSFERENCIA INTRAGRANULAR DE CALOR

11-5 El concepto de conductividad térmica efectiva

Las conductividades térmicas efectivas de los gránulos de catalizador son sorprendentemente bajas. Esto quiere decir que existen gradientes de temperatura intragranulares bastante considerables, y la velocidad total puede verse afectada por estos efectos térmicos. La conductividad efectiva es la energía transferida por unidad de área *total* del granulo (perpendicular a la transferencia de calor). La ecuación de definición, análoga a la (11-19) para la transferencia de masa, puede escribirse como

$$Q_e = -k_e \frac{dT}{dr} \tag{11-39}$$

donde Q_e es la velocidad de transferencia de energía por unidad de área total.

Uno de los factores que más contribuyen a los bajos valores de k_e es el gran número de espacios vacíos que obstaculizan el transporte de energía. Además, la trayectoria a través de la fase sólida ofrece una considerable resistencia térmica en muchos materiales porosos, especialmente los gránulos hechos por compactación de partículas microporosas. Este comportamiento se comprende claramente al considerar a estos materiales como un conjunto de partículas que están en contacto entre sí solamente por medio de puntos adyacentes. Se ha comprobado experimentalmente que dichos puntos de contacto son regiones de alta resistencia térmica. Por ejemplo, la conductividad térmica del sólido global (porosidad cero) a partir del cual se preparan las partículas, no tiene un efecto considerable sobre k_e. Masamune[39] encontró que la conductividad térmica efectiva de gránulos de partículas microporosas de plata, era apenas de dos a cuatro veces mayor que la de los gránulos de alúmina, considerando la misma fracción de espacios vacíos microporosos y presiones y temperaturas iguales. En contraste, la conductividad térmica de la plata sólida es unas 200 veces mayor que la de la alúmina sólida. Además, k_e depende fuertemente de la fracción de espacios vacíos, aumentando a medida que ϵ_p disminuye. Los materiales tales como los gránulos de alúmina, pueden considerarse como un conjunto poroso dentro de un segundo sistema poroso. Cada una de las partículas de las que esta constituido el gránulo consiste en una región microporosa. Estas partículas tienen puntos de contacto con otras partículas similares y están rodeadas de regiones macroporosas. Cuando se consideran de esta manera, la conductividad térmica del sólido global tiene poca influencia sobre k_e.

La presión y la naturaleza del fluido que se introduce en los poros también afectan a la conductividad térmica. En el caso de líquidos, el efecto de la presión es despreciable y k_e es de la misma magnitud que la conductividad térmica efectiva del líquido. Para gases a presiones bajas, donde la trayectoria libre media es igual o mayor que el tamaño del poro, la conducción por medio de moléculas libres controla la transferencia de energía. En esta región, k_e aumenta con la presión. A presiones mas

[39] S. Masamune y J. M. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 8, 54 (1963).

altas k_e es casi independiente de la presión. La presión de transición depende tanto del gas como del tamaño del poro. Para el aire, la presión de transición es de unos 470 mm en un granulo de plata con un diámetro medio de poro de 1500 Å. Para el helio, el valor es superior a 760 mm.[40] Para gránulos de alúmina, a 120 °F y una fracción de espacios macroporosos de ϵ_M = 0.40, k_e es 0.050 en el vacío, 0,082 con los poros ocupados por aire y 0.104 Btu/(h)(pie)(°F) cuando se trata de helio a presión atmosférica.[41] La temperatura tiene una'influencia poco considerable. El efecto es aproximadamente igual al que seria de esperarse para las variaciones de conductividad térmica con respecto a la temperatura para las fases sólida y fluida.

11-6 Datos de conductividad térmica efectiva

La mayor parte de la información experimental referente a k_e para gránulos catalizadores ha sido descrita por Masamune y Smith,[39] Mischke y Smith,[40] y Sehr.[41] Sehr proporciona valores individuales para los catalizadores más comunes. Los otros dos trabajos presentan los valores k_e en función de la presión, la temperatura y la fracción de espacios vacíos para gránulos de plata y de alúmina. Se han empleado tanto métodos transitorios, como de estado estable. La Fig. 11-4 muestra la variación de k_e con respecto a la densidad del granulo y la temperatura, para gránulos de alúmina

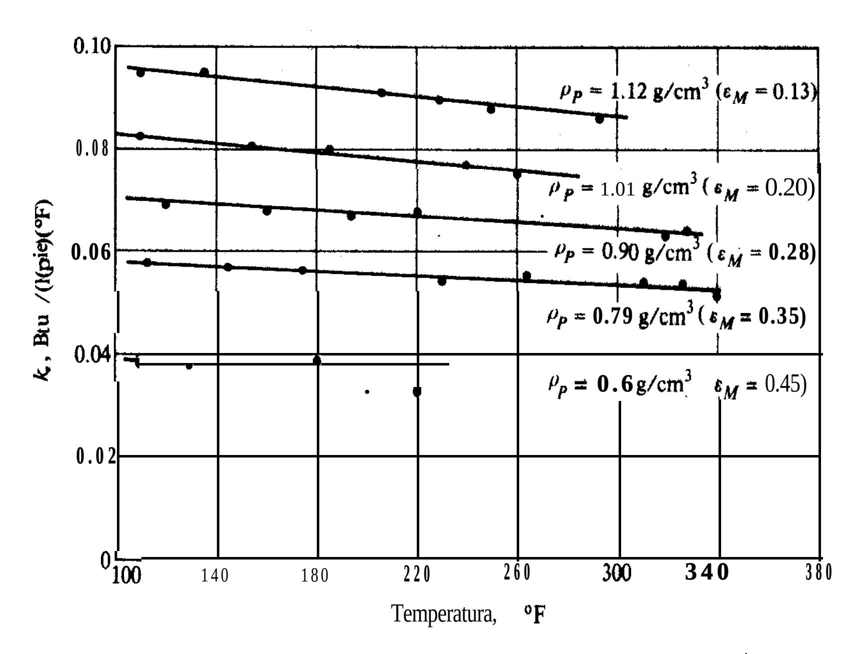


Fig. 11-4 Conductividad térmica efectiva de gránulos catalíticos de alúmina (boehmita) a 10-25$_\mu$ de Hg de presión.

[40] R. A. Mischke y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, **1, 288 (1962).**
[41] R. A. Sehr, *Chem. Eng. Sri., 2,* 145 (1958).

(boehmita, $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Se obtuvieron diversas densidades aumentando la presión usada para compactar las partículas microporosas. Estos datos son para condiciones de vacio y por consiguiente, representan ía conducción en la matriz sólida del gránu-10. Nótese 10 bajo del valor de k_e en comparación con la conductividad térmica de la alúmina solida, que es de aproximadamente 1 .0 Btu/(h)(pie)(°F). Este valor bajo se debe a las reducidas áreas de transmisión de calor en los contactos de punto a punto entre las partículas. A medida que se aumenta la presión de compactación de los gránulos (se reduce la fracción de espacios macroporosos), estas áreas de contacto aumentan y lo mismo sucede con k_e. La Fig. 11-5 muestra el efecto de la fracción de espacios microporosos sobre k_e para gránulos de partículas microporosas de plata y alúmina (boehmita). Se dan datos para dos condiciones: vacío y poros ocupados por helio a 1 atm, ambos a 34 "C. Puesto que el helio tiene una conductividad elevada, las dos curvas incluyen el intervalo de valores de prácticamente cualquier mezcla reaccionante. Puesto que 1 atm corresponde o es superior al valor de la presión de transición, un aumento de presión produciría poco efecto (hasta que se llegara al punto termodinámico crítico). Análogamente, la plata y la boehmita representan prácticamente los dos extremos de conductividad de sólidos que pueden utilizarse en catalizadores porosos. La Fig. ll-6 es una gráfica similar para tres casos: vacío, poros ocupados por aire a 1 atm de presión y poros ocupados por helio a 1 atm de presión. Estos resultados son para gránulos de boehmita.[42]

La teoría de la transferencia de calor en materiales porosos no se ha desarrollado al mismo grado que la de transferencia de masa. La contribución de la fase sólida

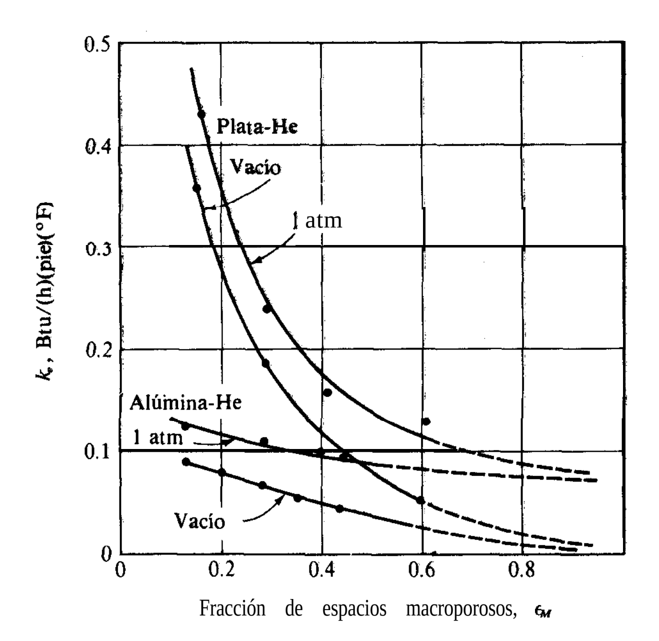


Fig. 11-5 Efecto de la fracción de espacios macroporosos sobre k_e a 34 °C.

[42] R. A. Mischke y J. M. Smitti, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, **1**, 288 (1962).

hace que el problema resulte más complejo. Todavía no es posible predecir k_e con precisión a partir de las propiedades de las fases fluida y sólida. **Butt**[43] ha aplicado y ampliado el modelo de poros en desorden en el desarrollo de un método útil para predecir los efectos de la fracción de espacios vacíos, la presión, y la temperatura sobre k_e .Un enfoque diferente y más **aproximado**[44] propone que se considere a la conductividad térmica efectiva como una función basada solamente en la fracción de fase vacía y las conductividades térmicas de la fase de fluido global y de la fase sólida, k_f y k_s. La relación es

$$k_e = k_s\left(\frac{k_f}{k_s}\right)^{1-\varepsilon} \tag{11-40}$$

A pesar de las dificultades para predecir k_e , es posible seleccionar un valor razonablemente correcto, pues el intervalo de valores (excluyendo las condiciones de vacío) es de solamente 0.1 a 0.4 Btu/(h)(pie)(°F). Además, la naturaleza de las variaciones dentro de este intervalo, causadas por la fracción de espacios vacíos, la temperatura y la presión, se puede determinar aproximadamente en base a las Figs. 11-4 a 11-6.

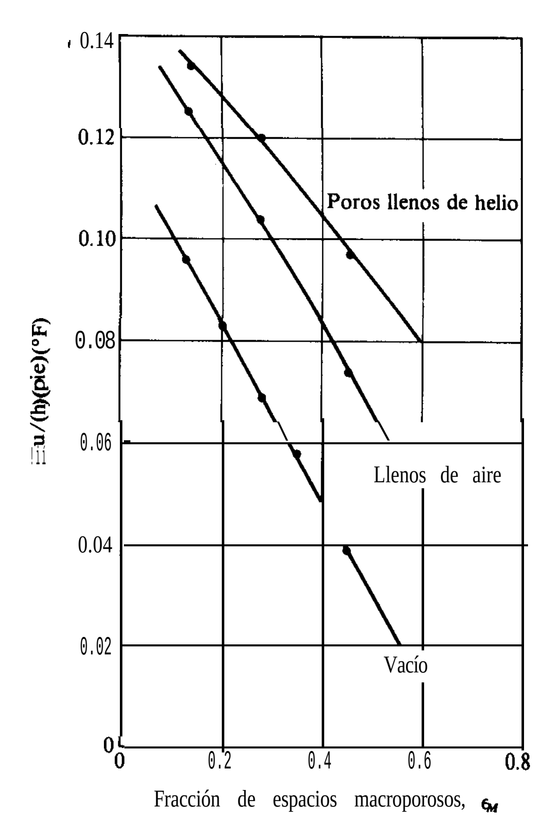


Fig. 11-6 Conductividad térmica **efectiva** de **gránulos** de **alúmina** (boehmita) en función de la fracción de espacios vacíos a 120 °F.

[43] J. B. Butt, *AIChE J.*, 11, 106 (1965).
[44] W. Woodside y J. H. Messmer, *J. Appl. Phys.*, *32*, 1688 (1961).

TRANSFERENCIA DE MASA DURANTE LA REACCION

Habiendo discutido los coeficientes de transporte efectivo, D_e y k_e, podemos dirigir nuestra atención hacia el principal objetivo del capítulo, esto es, la expresión de la velocidad de reacción para la totalidad del granulo catalizador,[45] $\mathbf{r}_P$, en términos de la temperatura y de las concentraciones que prevalecen en la superficie exterior. Empezaremos definiendo formalmente un factor de efectividad η como sigue:

$$\eta = \frac{\text{velocidad real para la totalidad del gránulo}}{\text{velocidad evaluada en condiciones de la superficie exterior}} = \frac{\mathbf{r}_P}{\mathbf{r}_s} \quad (11\text{-}41)$$

La ecuación para la velocidad local (por unidad de masa de catalizador), tal como se desarrolló en el Cap. 9, puede expresarse funcionalmente como $\mathbf{r} = f(C, T)$, donde C representa, simbólicamente, la concentración de todos los componentes' involucrados.[46] Entonces, la Ec. (11-41) para $\mathbf{r}_p$ es

$$\mathbf{r}_P = \eta \mathbf{r}_s = \eta f(C_s, T_s) \quad (11\text{-}42)$$

Habiendo formulado la Ec. (1 1-42), el objetivo pasa a ser la evaluación de η en vez de $\mathbf{r}_p$. Una vez que se conozca η, la Ec. (11-42) dará la velocidad para la totalidad del granulo en términos de la temperatura y la concentración en la superficie externa. Entonces, se puede expresar la velocidad en términos de la temperatura y la concentración del fluido global, tomando en cuenta las resistencias externas (Cap. 10). El factor de efectividad es una función de k_e, D_e y las constantes de velocidad asociadas con la etapa química en la zona considerada, es decir, las constantes de las ecuaciones de velocidad obtenidas en el Cap. 9. En el resto de este capítulo desarrollaremos la relación entre η y estos parámetros de velocidad. En las Secs. ll-7 y ll-10 se suponen condiciones isotérmicas. Con esta limitación no interviene k_e, y la Ec. (11-42) se transforma en

$$\mathbf{r}_P = \eta f(C_s) \quad (11\text{-}43)$$

Las condiciones no isotérmicas se consideran en las Secs. 1 l-l 1 y 11-12.

---

[45] $\mathbf{r}_p$ es la velocidad para la totalidad del gránulo, pero en base a una unidad de masa de catalizador. La descripción "la totalidad del gránulo" se usa para denotar que $\mathbf{r}_p$ incluye los efectos intragranulares. Si la velocidad medida para uno o más gránulos es r y la masa de éstos es m, entonces $\mathbf{r}_p = \mathbf{r}/m$.

[46] Por ejemplo, para la reacción $A + B \rightleftharpoons C$, la Ec. (9-21) indica que $f(C, T)$ sería,

$$f(C, T) = k_s \bar{C}_m K_A K_B \frac{C_A C_B - (1/K)(C_C)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$$

donde todos los valores de k y K son funciones de la temperatura.

11-7 Factores de efectividad

Supóngase que una reacción irreversible $A \rightarrow B$ es de primer orden, de tal manera que, para condiciones isotérmicas, $\mathbf{r} = f(C_A) = k_1 C_A$. Entonces, la Ec. (11-43) toma la forma

$$\mathbf{r}_P = \eta k_1 (C_A)_s \tag{11-44}$$

Queremos evaluar η en términos de D_e y k_1. El primer paso consiste en determinar el perfil de concentraciones de A en el gránulo.

Esto se muestra esquemáticamente en la Fig. 11-7 para un gránulo esférico (se muestra también el perfil de C_b a C_s). La ecuación diferencial que expresa el valor de C_A en función de r se obtiene[47] escribiendo un balance de masa para el volumen de la capa esférica de espesor igual a Δr (Fig. 11-7). En estado estable, la velocidad de difusión de entrada al elemento,[48] menos la velocidad de difusión de salida del mismo, será igual a la velocidad de desaparición del reactante dentro del elemento. Esta velocidad será $\rho_P k_1 C_A$ por unidad de volumen, donde ρ_P es la densidad del gránulo. Por tanto, el balance puede escribirse, omitiendo el subíndice A de C, en la siguiente forma

$$\left(-4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}\right)_r - \left(-4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}\right)_{r+\Delta r} = 4\pi r^2\, \Delta r \rho_P k_1 C \tag{11-45}$$

Si tomamos el límite como $\Delta r \rightarrow 0$ y suponemos que la difusividad efectiva es independiente de la concentración del reactante (véase la Sec. 11-2), esta ecuación diferencial se transforma en

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr} - \frac{k_1 \rho_P}{D_e} C = 0 \tag{11-46}$$

En el centro del gránulo, la simetría requiere que

$$\frac{dC}{dr} = 0 \qquad \text{a } r = 0 \tag{11-47}$$

y en la superficie exterior

$$C = C_s \qquad \text{a } r = r_s \tag{11-48}$$

---

[47] Este desarrollo fue presentado por primera vez por A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky y E. K. Rideal (Ed.), "Advances in Catalysis", Vol. III, Pág. 297, Academic Press, Inc., New York, 1951; véase también P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. 11, Pág. 133, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

[48] Este flujo de difusión hacia el interior del elemento esta dado por la Ec. (11-19). Nótese que para $A \rightarrow B$ hay una retrodifusión equimolar de A y B (α = 0). La velocidad de difusión es el producto del flujo por el área, $4\pi r^2$.

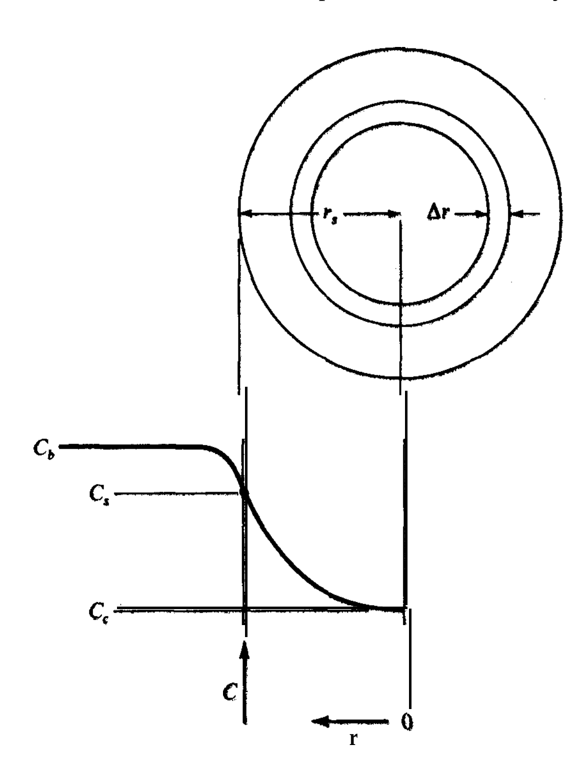


Fig. 11-7 Concentración del reactante *A* en función de la posición, para una reacción de primer orden en un gránulo catalítico esférico.

La ecuación diferencial lineal (11-46) con las condiciones límite (11-47) y (11-48) puede resolverse por medio de métodos convencionales para obtener

$$\frac{C}{C_s} = \frac{r_s}{r} \frac{\text{senh}\,(3\Phi_s r/r_s)}{\text{senh}\,3\Phi_s} \tag{11-49}$$

donde Φ_s es un grupo adimensional (un módulo de tipo Thiele para un gránulo *esférico*) definido por

$$\Phi_s = \frac{r_s}{3}\sqrt{\frac{k_1 \rho_P}{D_e}} \tag{11-50}$$

El segundo paso consiste en usar el perfil de concentraciones, tal como lo da la (11-49), para evaluar la velocidad de reacción $\mathbf{r}_P$ para la totalidad del gránulo. Contamos con dos posibilidades para hacer esto: calcular la velocidad de difusión del reactante *hacia el interior* del gránulo a r_s, o integrar la velocidad local con respecta a la totalidad del gránulo. Utilizando el primer enfoque se tiene

$$\mathbf{r}_P = \frac{1}{m_P} 4\pi r_s^2 D_e \left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=r_s} = \frac{3}{r_s \rho_P} D_e \left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=r_s}$$

donde la masa del gránulo es $m_P = \frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_P$. Entonces, de la Ec. (11-44),

$$\eta = \frac{3D_e}{r_s \rho_P k_1 C_s}\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=r_s} \tag{11-51}$$

Diferenciando la Ec. (11-49), evaluando la derivada a $r = r_s$ y sustituyendo en la Ec. (11-51) se obtiene

$$\eta = \frac{1}{\Phi_s}\left(\frac{1}{\tanh 3\Phi_s} - \frac{1}{3\Phi_s}\right) \tag{11-52}$$

Si se usa esta ecuación para el factor de efectividad en la Ec. (11-44), la velocidad deseada para la totalidad del gránulo, en términos de la ***concentración en la superficie exterior*** es

$$\mathbf{r}_P = \frac{1}{\Phi}\left(\frac{1}{\tanh 3\Phi_s} - \frac{1}{3\Phi_s}\right)k_1 C_s \tag{11-53}$$

Para usar la Ec. (11-53) se requiere tanto D_e como k_1 . La importancia relativa de los procesos de difusión y reacción química está indicada por la Ec. (11-52), que da la segunda curva más baja en la Fig. 11-8. Esta curva muestra que para valores bajos de Φ_s, $\eta \to 1$. Entonces, el transporte intragranular de masa no tiene efecto sobre la velocidad por gránulo; la etapa química controla la velocidad. De la Ec. (11-50) se obtienen valores bajos de Φ_s cuando los gránulos son pequeños, la difusividad es alta, o la reacción es intrínsecamente lenta (un catalizador de baja actividad). Para $\Phi_s > 5$ una buena aproximación para la Ec. (11-52) es

$$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \tag{11-54}$$

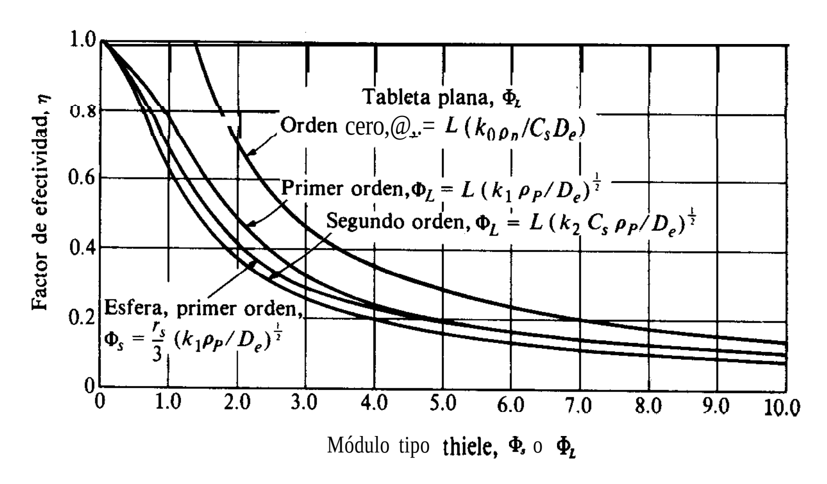


Fig. 11-8 Factor de efectividad para varias formas de gránulos y diversas ecuaciones cinéticas.

Para un valor de Φ_s tan elevado como éste, la difusión intragranular tiene un efecto considerable sobre la velocidad. En la práctica, estas condiciones significan que la difusión hacia el interior del granulo ***es relativamente*** lenta, por lo que la reacción se verifica antes de que el reactante se haya difundido completamente en el gránulo. De hecho, otra definición de η es la fracción de la superficie total que es tan activa como la superficie externa. Si $\eta \to 1$, la Ec. (11-43) muestra que la velocidad para la totalidad del gránulo, es igual a la velocidad que existiría si toda la superficie estuviera disponible para el reactante a una concentración C_s; es decir, la velocidad en el centro es igual a la velocidad en la superficie externa; o lo que es lo mismo, toda la superficie es completamente efectiva. En este caso especial, el perfil de concentraciones que se muestra en la Fig. ll-6 será horizontal, con $C = C_s$. En contraste, si $\eta \ll 1$, sólo resulta efectiva la-superficie cercana a la periferia exterior del gránulo; la concentración disminuye de C_s a casi cero, en una región estrecha cercana a r_s. En este caso no se está utilizando el catalizador de la región central del gránulo. Nótese que esta situación es el resultado de gránulos grandes, D_e baja, o k_1 alta. Este último valor muestra que los factores de efectividad bajos son más probables con un catalizador muy activo. Por tanto, mientras más efectivo sea un catalizador activo, más probable será que la resistencia intragranular a la difusión reduzca la velocidad global.

Las Ecs. (11-52) y (11-53) proporcionan un método para explicar el transporte intragranular de masa para el caso de un gránulo esférico y una reacción irreversible de primer orden. Varios investigadores[49] han examinado el efecto de la forma sobre la relación η-Φ. Para una tableta plana de catalizador que ***solamentepermita la difusión de reactantes a través de una de sus caras,***

$$\eta = \frac{\tanh \Phi_L}{\Phi_L} \tag{11-55}$$

$$\Phi_L = L\sqrt{\frac{k_1 \rho_P}{D_e}} \tag{11-56}$$

donde L es-el espesor de la tableta. En la Fig. ll-8 se muestra también la curva para la Ec. (11-55). Las curvas de primer orden para geometrías esféricas y de tabletas planas, muestran poca desviación; de hecho, esta desviación es inferior al error involucrado en la evaluación de k_1 y D_e. Por tanto, la forma del granulo de catalizador no reviste gran importancia,[50] siempre y cuando se consideren las diferentes definiciones de Φ_L y Φ_s. Por ejemplo, para un gránulo esférico cuyo radio sea igual al espesor de una tableta plana, Φ_s sera equivalente a Φ_L solamente cuando $r_s = 3L$. La curva para la tableta también puede usarse cuando se exponen a los reactantes ambas caras de la misma, siempre y cuando el espesor ***L se*** reduzca a la mitad.

[49] R. Aris, *Chem. Eng. Sci.*, 6,262 (1957); A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. 1. Komarewsky y E. K. Rideal (Ed.), "Advances in Catalysis", Vol. III, Academic Press, Inc. New York, 1951.

[50] La curva de η y Φ para un cilindro, esta situada entre las curvas de la esfera y la tableta en la Fig. 11-7. Para una cinética de primer orden, Φ para el cilindro (sin difusión axial) se define como

$$\Phi_c = (r_s/2)\sqrt{k_1 \rho_P / D_e}$$

Para desarrollar la Ec. (11-46) se seleccionaron condiciones cinéticas de primer orden, por lo que puede obtenerse una solución analítica. Se han obtenido soluciones numéricas para η-Φ para muchas otras formas de ecuaciones de velocidad.[51] Entre estas ecuaciones están las de Langmuir-Hinshelwood[52] con términos de denominador, tal como se obtuvieron en el Cap. 9 [por ejemplo, la Ec. (9-21)]. Para ilustrar los efectos externos de la reacción, Wheeler[53] obtuvo soluciones para condiciones cinéticas de orden cero y de primer orden, para una tableta plana de catalizador, cuyos resultados se muestran también en la Fig. 11-8. Para muchas reacciones catalíticas, la ecuación de la velocidad se representa aproximadamente por medio de condiciones cinéticas de primero o segundo orden, o intermedias. En estos casos, las curvas de cinética de primero o segundo orden de la Fig. 11-8 definen una región dentro de la cual está situado el factor de efectividad. Para condiciones poco usuales, por ejemplo, cuando la desorción del producto de la reacción limita la velocidad, pueden existir valores de η fuera de esta región. Para estas situaciones se deben consultar las referencias de Hougen, Schneider, Satterfield y sus colegas. Además, Aris[54] ha preparado un tratamiento matemático muy completo del problema del factor de efectividad, incluyendo los efectos de la forma de las partículas, las reacciones múltiples y operaciones no isotérmicas, así como diferentes tipos de cinéticas. Bischoff[55] desarrolló un procedimiento y así evaluar η para cualquier tipo de cinética definiendo un módulo generalizado de tipo Thiele.

Los primeros estudios de difusión y reacción en catalizadores fueron llevados a cabo por Thiele,[56] Damkoehler[57] y Zeldowitsch.[58] Thiele consideró el problema desde el punto de vista de un solo poro cilíndrico (véase el Prob. 11-12). Puesto que el área catalítica por unidad de longitud de la trayectoria de difusión, no varía en un poro cilíndrico recto cuyas paredes sean catalíticas, los resultados corresponden a los de una tableta plana, Ecs. (11-55) y (11-56).

No se han mencionado todavía las reacciones reversibles. Para el caso de primer orden, puede usarse el resultado de irreversibilidad con ciertas modificaciones para las reacciones reversibles. El siguiente ejemplo considera este tipo de situación.

Ejemplo 11-6. Obtenga las ecuaciones del factor de efectividad para una reacción reversible de primer orden $A \rightleftharpoons B$ en condiciones isotérmicas, para un gránulo catalítico esférico.

---

[51] 0. A. Hougen y Chu, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 167 (1962); P. Schneider y R. A. Mitschka, *Collection* Czecho. Chem. *Commun.*, 30, 146 (1965), **31**, 1205, 3677 (1966); P. Schneider y R. A. Miischka, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 455 (1965).

[52] G. W. Roberts y C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem, Fund. Quart.*, *4*,*288* (1965), **5**, 317, 325 (1966).

[53] A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, y E. K. Rideal (Bd.), "Advances in Catalysis", Vol. III, Academic Press, Inc., New York. 1951. La definición de Φ_s para la curva de segundo orden es $L(k_2 C_s \rho_P / D_e)^{1/2}$, donde k_2 es la constante de velocidad de segundo orden. Para el caso de orden cero, 4 = $L(k_0 \rho_P / C_s D_e)^{1/2}$.

[54] Rutherford Aris, "The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts", Caps. 3-5, Vol. I, Clarendon Press, Oxford, 1975.

[55] K. B. Bischoff, *AIChE J.*, **11**, 351 (1965).

[56] E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916 (1939).

[57] G. Damkoehler, *Chem. Eng.*, 3.430 (1937).

[58] J. B. Zeldowitsch, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **10**, *583* (1939).

SOLUCIÓN: Se ha demostrado [Ecs. (2-62) y (2-64)], que la ecuación de velocidad para una reacción reversible de primer orden puede escribirse como

$$r = k_R(C - C_{eq}) \tag{A}$$

donde C_{eq} es la concentración de equilibrio del reactante a la temperatura de reacción, y k_R está relacionada a la constante de velocidad directa k_1 y a la constante de equilibrio K, por medio de

$$k_R = \frac{k_1(K+1)}{K} \tag{B}$$

Puesto que se va a aplicar la Ec. (A) a una reacción catalítica, la velocidad se expresa como moles g/(s)(g catalizador), y k_R tiene las dimensiones $cm^3/(s)(g$ catalizador).

El balance de masa de reactante en una capa esférica (véase la Fig. 11-7) será igual a la Ec. (11-45), excepto por el término de la reacción; es decir,

$$\left(-4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}\right)_r - \left(-4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}\right)_{r+\Delta r} = 4\pi r^2\, \Delta r \rho_P k_R (C - C_{eq})$$

Tomando el límite como $\Delta r \rightarrow 0$ y sustituyendo C por la variable $C' = C - C_{eq}$,

$$\frac{d^2C'}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC'}{dr} - \frac{k_R \rho_P}{D_e} C' = 0 \tag{C}$$

Las condiciones límite son

$$\frac{dC'}{dr} = 0 \qquad \text{a } r = 0 \tag{D}$$

$$C' = C_s - C_{eq} = C'_s \qquad \text{a } r = r_s \tag{E}$$

Las Ecs. (C) a (E) son iguales a las Ecs. (11-46) a (11-48), con C' y k_R en sustitución de C y k_1, respectivamente. Por tanto, la solución para el factor de efectividad será idéntica a la Ec. (11-52), pero la Ec. (11-50) para Φ_s se transforma en

$$\Phi'_s = \frac{r_s}{3}\sqrt{\frac{k_1(K+1)\rho_P}{K D_e}} \tag{11-57}$$

Estos resultados muestran que las curvas de primer orden de la Fig. 11-8 pueden usarse para reacciones tanto reversibles como irreversibles, siempre y cuando la definición de Φ_s o Φ_L se sustituya por $k_1(K+1)/K$. Puesto que $(K+1)/K$ es mayor que la unidad, Φ será mayor, y η menor, para reacciones reversibles que para las irreversibles, cuando las demás condiciones sean iguales.

11-8 Importancia de la difusión intragranular: evaluación del factor de efectividad

Los factores de efectividad isotérmicos para reacciones experimentales cubren un amplio intervalo de valores. Con tamaños normales de gránulos (1/8 a 1/2 plg), η es 0.7-1 .O para reacciones intrínsecamente lentas, tales como la síntesis del amoníaco, y del orden de η = 0.1 para reacciones rápidas, tales como algunas hidrogenaciones de hidrocarburos no saturados. Satterfield[59] y Sherwood[60] han resumido una gran cantidad de datos experimentales de factores de efectividad para diversas reacciones, temperaturas y tamaños de gránulos. En el diseño de reactores es importante contar con las contestaciones a las siguientes preguntas:

1. ¿Se debe considerar la resistencia a la difusión intragranular en la evaluación de la velocidad total? Es decir, ¿es η significativamente inferior a la unidad?
2. Si η < 1, ¿cómo se puede evaluar este factor con un mínimo de datos experimentales? ·

Podemos usar los resultados de la Sec. ll-7 para formular las respuestas a estas preguntas.

Supóngase que se mide la velocidad $\mathbf{r}_P$ a una determinada concentración global del reactante. Supóngase también que, o bien la resistencia externa es despreciable, o la concentración superficial C_s se ha evaluado a partir del valor global, por medio de los métodos discutidos en el Cap. 10. Weisz[61] proporciona un criterio para decidir contando con estas mediciones y D_e, si puede despreciarse o no la difusión intragranular. La premisa básica es que si $\Phi_s \leq 1/3$, entonces η no es muy inferior a la unidad (la Fig. ll-8 indica que η será superior a 0.9 para $\Phi_s \leq 1/3$). La Ec. (11-50) muestra que este criterio puede representarse como

$$r_s\sqrt{\frac{k_1\rho_P}{D_e}} \leq 1$$

o

$$r_s^2\frac{k_1\rho_P}{D_e} \leq 1 \qquad (11\text{-}58)$$

La constante de velocidad desconocida, k_1, puede eliminarse en favor de la velocidad experimental $\mathbf{r}_P$, obtenida con la Ec. (1 1-44), en base a que $\eta \rightarrow$ 1.0. En términos de $\mathbf{r}_P$, la Ec. (11-58) se transforma en

$$r_s^2\frac{\mathbf{r}_P\rho_P}{C_sD_e} \leq 1 \qquad (11\text{-}59)$$

---

[59] C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Págs. 152-156, Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Mass., 1970.

[60] C. N. Satterfield y T. K. Sherwood. "The Role of Difusion in Catalysis", Págs. 72-75, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.

[61] P. B. Weisz, Z. *Phys. Chem.*, **II,** 1 (1957).

La utilidad de la Ec. (11-59) radica en el hecho de que las curvas de η en función de Φ para las reacciones de segundo orden o mayor en la Fig. 11-8, son casi coincidentes cuando $\Phi_s \leq 1/3$. Por tanto, la Ec. (11-59) es satisfactoria como criterio aproximado para la mayor parte de las condiciones cinéticas, aun cuando se haya desarrollado para un caso de primer orden.

Ejemplo 11-7. Se mide la velocidad de isomerización de n-butano con un catalizador sílice-alúmina a 5 atm (507 kPa) y 50 °C, en un reactor de laboratorio con alta turbulencia en la fase gaseosa que rodea a los gránulos catalíticos. La turbulencia permite despreciar las resistencias a la difusión externa, por lo que $C_s = C_b$. Los estudios cinéticos indican que la velocidad es de primer orden y reversible. A 50 °C, la conversión de equilibrio es 85%. La difusividad efectiva es 0.08 cm^2/s en las condiciones de reacción, y la densidad de los gránulos catalíticos es 1 .O g/cm^3, independientemente del tamaño. Las velocidades totales experimentales, cuando los gránulos están rodeados de n-butano puro son como sigue:

d_P, plg	1/8	1/4	3/8
r_P, moles g/(s)(g catalizador) o mol kg/(s)(g catalizador)	4.85 x 10^{-4}	4.01 x 10^{-4}	3.54 x 10^{-4}

(a) Para reducir la caída de presión en el reactor de lecho fijo propuesto, es conveniente usar el tamaño máximo de gránulo para el cual no haya una reducción de la velocidad total debida a las resistencias intragranulares. El calor de isomerización es lo suficiente bajo como para que la totalidad del gránulo esté a 50 “C. ¿Cuál es el tamaño mayor de gránulo que se puede usar? (b) Calcule el factor de efectividad para cada tamaño.

SOLUCIÓN: (a) En el Ej. ll-6 se vio que la definición apropiada de Φ'_s para una reacción reversible de primer orden, está dada por la Ec. (11-57). A partir de esta definición el criterio para $\eta \rightarrow 1$ es

$$\left(\frac{r_s}{3}\right)^2 \frac{k_1(K+1)\rho_P}{KD_e} \leq \left(\frac{1}{3}\right)^2$$

o

$$r_s^2 \frac{k_1(K+1)\rho_P}{KD_e} \leq 1 \tag{A}$$

La velocidad para la totalidad del gránulo (por unidad de masa de catalizador), para un caso de primer orden reversible es igual a la Ec. (1 1-44), con $k_R(C_s - C_{eq})$ sustituyendo a $k_1 C_s$:

$$r_P = \eta k_R(C_s - C_{eq}) = \eta \left[\frac{k_1(K+1)}{K}\right](C_s - C_{eq}) \tag{11-60}$$

Combinando las Ecs. (A) y (11-60) para eliminar k_1, y tomando en cuenta que $\eta \to 1$ se obtiene

$$r_s^2 \frac{\mathbf{r}_P \rho_P}{D_e(C_s - C_{eq})} \leq 1 \qquad (11\text{-}61)$$

La Ec. (11-61), y no la Ec. (11-59), es el criterio apropiado para reacciones reversibles.

Para una conversión de equilibrio de 85%,

$$\frac{C_s - C_{eq}}{C_s} = 0.85$$

A 5 atm y 50 °C

$$C_s - C_{eq} = 0.85 \frac{p}{R_g T} = 0.85 \frac{5}{82(323)}$$

$$= 1.60 \times 10^{-4} \text{ moles g/cm}^3 \ (1.60 \times 10^{-1} \text{ mol kg/m}^3)$$

Con valores numéricos, la Ec. (11-61) se transforma en

$$r_s^2 \mathbf{r}_P \frac{1.0}{0.08(1.60 \times 10^{-4})} = 7.82 \times 10^4 r_s^2 \mathbf{r}_P \leq 1 \qquad (B)$$

Para gránulos de $\frac{1}{8}$ plg, $r_s = \frac{1}{8}(\frac{1}{2})(2.54) = 0.159$ cm (0.159×10^{-2} m). Por tanto,

$$r_s^2 \frac{\mathbf{r}_P \rho_P}{D_e(C_s - C_{eq})} = 7.82 \times 10^4 (0.159)^2 (4.85 \times 10^{-4}) = 0.95$$

Para los otros dos tamaños

$$\frac{r_s^2 \mathbf{r}_P \rho_P}{D_e(C_s - C_{eq})} = 3.2 \qquad \text{para gránulos de } \tfrac{1}{4} \text{ plg}$$

$$\frac{r_s^2 \mathbf{r}_P \rho_P}{D_e(C_s - C_{eq})} = 6.3 \qquad \text{para gránulos de } \tfrac{3}{8} \text{ plg}$$

Los gránulos de $\frac{1}{8}$ plg son los de mayor tamaño para los cuales la difusión intragranular tiene un efecto despreciable sobre la velocidad.

(b) Para calcular η, una de las relaciones entre Φ'_s y η se obtiene de la Ec. (11-57) del Ej. 11-6, y la otra es la Ec. (11-52), o la curva de Φ_s en la Fig. 11-8. Se puede eliminar k_1 de las Ecs. (11-57) y (11-60), con lo cual

$$\Phi'_s = \frac{r_s}{3} \sqrt{\frac{\mathbf{r}_P \rho_P}{\eta D_e(C_s - C_{eq})}} \qquad (11\text{-}62)$$

Tabla ll-l

d_p, plg	Φ'_s	η
1/8	0.33	0.93
1/4	0.67	0.77
3/8	1.00	0.68

Las únicas incógnitas en la Ec. (11-62) son η y Φ'_s para un determinado tamaño de gránulo. Para los gránulos de $^3/_8$ plg,

$$\Phi'_s = \frac{0.476}{3}\sqrt{\frac{3.54 \times 10^{-4}(1.0)}{0.08(1.60 \times 10^{-4})\eta}} = 0.158\sqrt{\frac{27.6}{\eta}}$$

La resolución simultánea de estas expresiones y la Ec. (11-52) nos da

$$\Phi'_s = 1.00 \qquad \eta = 0.68$$

En la Tabla 11-4 se muestran los resultados para los demás tamaños, obtenidos en la misma forma.

El Ej. íl-7 ilustra uno de los problemas del cálculo empírico de reactores catalíticos. Los resultados muestran que para todos los tamaños, excepto para $^1/_8$ plg, la difusión intragranular reduce apreciablemente la velocidad total de reacción. Si no se considera esta dismimución, el uiseño resultaria erróneo. Por ejemplo, supóngase que 10s estudios cinéticos de laboratorio para determinar una ecuación de velocidad, se hubieran llevado a cabo con gránulos de $^1/_8$ plg. Supóngase también que se decidió emplear gránulos de $^3/_8$ plg en el reactor comercial, para reducir la caída de presión a través del lecho. Si se usara la ecuación de velocidad para los gránulos de $^3/_8$ plg sin ninguna modificación, Ea velocidad seria erróneamente alta. En las condiciones de la parte (*b*) del Ej. 11-7, la r_p correcta seria solamente 0.68/0.93, o 73% de la velocidad medida con los gránulos de $^1/_8$ plg .

Con respecto a la segunda interrogante de esta sección, la parte (b) del Ej. 11-7 ilustra un método para evaluar η cuando la transferencia intragranular de masa es importante. Además de una velocidad determinada experimentalmente, fue necesario conocer la difusividad efectiva del gránulo. La necesidad de contar con D_e puede eliminarse efectuando determinaciones de velocidad para dos a más tamaños de gránulos, siempre y cuando D_e sea la misma para todos los tamaiios. Para mostrar esto, nótese en la Ec. (11-44) que el cociente de las velocidades de los dos tamaños 1 y 2 es

$$\frac{(\mathbf{r}_P)_2}{(\mathbf{r}_P)_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \tag{11-63}$$

Además, de la Ec. (1 1-50),

$$\frac{(\Phi_s)_2}{(\Phi_s)_1} = \frac{(r_s)_2}{(r_s)_1} \tag{11-64}$$

Más aún, la Ec. (11-52) proporciona una relación entre η y Φ_s que debe satisfacerse para ambos gránulos, Existen cuatro relaciones para las cuatro incógnitas, η_1, $(\Phi_s)_1$, η_2 y $(\Phi_s)_2$. La solución mediante prueba y error es la más fácil. Uno de los métodos[62] consiste en suponer un valor para η_2 y calcular η_1 de la Ec. (11-63). Al determinar $(\Phi_s)_1$ con la Ec. (11-52), se puede calcular $(\Phi_s)_2$ con la Ec. (11-64). Finalmente, al aplicar la Ec. (11-52) para el granuló 2, se obtiene un valor aproximado de η_2. Los cálculos se continúan en la misma forma hasta que concuerden los valores iniciales y calculados de η_2 . Este método se ilustra en el Ej. ll-8 donde se analizan los datos que incluyen el efecto de transporte de masa externa. El método no es valido para valores de Φ_s altos, pues en dicho caso la Ec. (11-52) se reduce a la (1 1-54), y la combinación con las Ecs. (11-63) y (11-64) muestra que la velocidad es inversamente proporcional a r_s para ***todos los tamaños.***

Si uno de los gránulos para los que se mide $\mathbf{r}_P$ es muy pequeño (es decir, en forma de polvo), η es igual a 1 .O para dicho tamaño. Entonces, la relación de la Ec. (1 1-43) para el gránulo pequeño $(\mathbf{r}_P)_1$, y un tamaño mayor $(\mathbf{r}_P)_2$, nos da, para cualquier orden de reacción,

$$\frac{(\mathbf{r}_P)_2}{(\mathbf{r}_P)_1} = \frac{\eta_2 f(C_s)}{1.0 f(C_s)}$$

o

$$\eta_2 = \frac{(\mathbf{r}_P)_2}{(\mathbf{r}_P)_1} \qquad \mathbf{(11\text{-}65)}$$

Esto quiere decir que el factor de efectividad para un determinado gránulo, puede obtenerse midiendo la velocidad para el gránulo y para un tamaño de partículas pequeño del mismo catalizador a la misma concentración de reactante.

La medición de velocidad para las partículas pequeñas determina la velocidad de la reacción química en el catalizador; es decir, sin la resistencia intragranular a la difusión. Esto permite calcular directamente la constante de velocidad k. Por tanto, no es necesario que las mediciones para las partículas pequeñas y para el gránulo, se lleven a cabo a la misma concentración de reactante, tal como lo requiere la Ec. (11-65). Considérese una reacción irreversible de primer orden. De la Ec. (11-44) se obtiene que

$$k_1 = \frac{(\mathbf{r}_P)_1}{(C_s)_1} \qquad (11\text{-}66)$$

puesto que η_1 = 1 .O. Usando este valor de k_1 en la Ec. (11-44) aplicada al gránulo, se tiene

$$\eta_2 = \frac{(\mathbf{r}(\mathbf{r}_P)_2)_2}{(C_s)_2 k_1} = \frac{}{(\mathbf{r}_P/C_s)_1} \qquad (11\text{-}67)$$

[62] C. N. Satterfield y T. K. Sherwood, “The Role of Diffusion in Catalysis”, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass, 1963.

Ejemplo 11-8. Considérese la siguiente información[63] para ilustrar el análisis de datos de reactores de laboratorio para explicar los efectos combinados de la transferencia externa e interna de masa.

Se usa un reactor catalítico diferencial de lecho empacado (DI = 0.95 cm) para estudiar la hidrogenación de a-metilestireno a cumeno. El estireno líquido, que sólo contiene hidrógeno disuelto, se bombea a través de un lecho corto de partículas catalíticas de Pd/Al_2O_3. La concentración de H_2 en el flujo de la corriente líquida es aproximadamente constante en todo el reactor e igual a 2.6 x 10^{-6} mol g/cm^3. El reactor opera a temperatura constante igual a 40.6 °C y en estado estable. Las propiedades del catalizador y del lecho del reactor son:

Catalizador = 0.2% en peso de Pd sobre Al_2O_3 (granular)
Densidad de las partículas, ρ_p = 1.53 g/cm^3
Fracción de espacios vacíos
en el lecho, ϵ_p = 0.48
Porosidad de las partículas, ϵ_p = 0.50

La Tabla 11-5 muestra la velocidad de reacción, r (determinada por medio de la medición de la producción de cumeno) en función de la velocidad de flujo del líquido, Q, para dos tamaños (d_p = diámetro esférico equivalente) de partículas catalíticas. Ambos tamaños se tomaron del mismo lote de catalizador. En estas condiciones, la velocidad de reacción es de primer orden con respecto al hidrógeno.

En base a los datos proporcionados, calcule los factores de efectividad y la difusividad efectiva para el hidrógeno en los gránulos catalíticos cuyos poros estan llenos de líquido.

SOLUCION: En este estudio de la reacción

$$\bigcirc-CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow \bigcirc-CH_2-CH_3,$$

no hay fase gaseosa y los poros del catalizador están llenos de líquido. Aun cuando el tamaño de las partículas es pequeño, la baja difusividad en los líquidos puede significar que la difusión intragranular retarda la velocidad. Además, el incremento de la velocidad de reacción con la velocidad de flujo líquido que se muestra en la Tabla 11-5, indica que la velocidad es retardada por la transferencia externa de masa. En estas condiciones, la velocidad total esta dada por la Ec. (11-44) y también por la expresión de la transferencia externa de masa, Ec. (10-1). Igualando estas ecuaciones de velocidad:

$$r_p = \eta k_1 (C_{H_2})_s = k_m a_m (C_b - C_s)_{H_2} \quad \text{(A)}$$

donde k_m es el coeficiente de transferencia de masa y a_m es el área de transferencia de masa por unidad de masa de catalizador. Esta última igualdad puede re-

[63] M. Herskowitz, Tesis de Doctorado, University of California, Davis, 1978.

Tabla 11-5 Datos de velocidad total para la hidrogenación de α-metilestireno

Q cm³/s	r x 10^6 mol g/(g catalizador)(s)	
	d_p = 0.054 cm	d_p = 0.162 cm
2.5		0.65
3.0	1.49	
5.0	1.56	0.72
8.0	1.66	0.80
10.0	1.70	0.82
11.5	.....	0.85
12.5	1.80	
15.0	1.90	0.95
25.0	1.94	1.02
30.0		1.01

solverse en términos de C_s para sustituir su valor en la primera igualdad y obtener la velocidad en ttrminos de la concentración global del líquido. Haciendo esto y omitiendo el subíndice H_2 se obtiene

$$r = \frac{C_b}{1/k_1\eta + 1/k_m a_m}$$

o bien

$$\frac{C_b}{r} = \frac{1}{k_1\eta} + \frac{1}{k_m a_m} \tag{B}$$

Existen datos experimentales para r en función de Q. Puesto que $k\eta$ no es una función del flujo del liquido y ka,, sí lo es, puede usarse la Ec. (B) para separar y evaluar $k\eta$ $k_m a_m$. Entonces, los valores de $k\eta$ para los dos tamaños de partículas permiten determinar k y η por separado, mediante las Ecs. (11-63) y (11-64).

Otro posible procedimiento es el uso de la correlación de la Ec. (10-10) con la Ec. (10-9) para evaluar $k_m a_m$. Entonces, $k\eta$ se obtendría de la Ec. (B). Quizá es más preciso usar los datos experimentales para el efecto de Q, en lugar de usar la correlación, y así procederemos en este caso.

La combinación de las Ecs. (10-9) y (10-10) para eliminar j_D indica que $k_m a_m$ es proporcional a $(d_p G/\mu)^b$, o Q^b, con un valor constante de d_p. Entonces, la Ec. (B) se transforma en

$$\frac{C_b}{r} = \frac{1}{k_1\eta} + A\frac{1}{Q^b} \tag{C}$$

donde A es una constante para los datos a diferentes niveles de Q y el mismo tamaño de partículas catalíticas. La Ec. (C) muestra que una gráfica de los valores

conocidos de C_b/r en función de Q^{-b} debe producir una línea recta con una intercepción en $Q^{-b} = 0$, equivalente a $1/k_1\eta$. La potencia b está dada como igual a 0.407 en la correlación de la Ec. (10-10). Sin embargo, podemos establecer el valor de b por prueba y error, determinando qué valor conduce a la mejor línea recta. Esta b supuestamente toma en cuenta las características de este lecho específico (uniformidad de empaque, etc.) que no participan en la Ec. (10-10).

La Fig. 11-9 muestra que, con $b = 0.3$, los datos establecen líneas rectas razonablemente buenas.[64] Las intercepciones son:

$$(k_1 \eta_1)^{-1} = 0.77 \quad \text{para} \quad (d_p)_1 = 0.054 \text{ cm} \tag{D}$$

$$(k_1 \eta_2)^{-1} = 1.32 \quad \text{para} \quad (d_p)_2 = 0.162 \text{ cm} \tag{E}$$

Puesto que k_1 es igual para ambos tamaños de partículas, la relación de intercepciones nos da

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(k_1\eta_2)^{-1}}{(k_1\eta_1)^{-1}} = \frac{1.32}{0.77} = 1.71$$

Esta ecuación es análoga a la Ec. (11-63). La Ec. (11-64) nos proporciona la segunda relación entre η_1, η_2, $(\phi_s)_1$ y $(\phi_s)_2$:

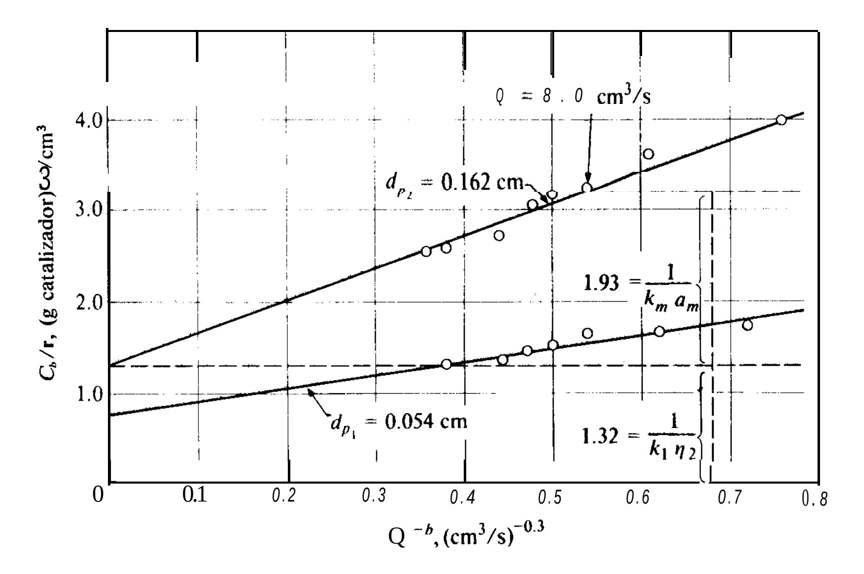


Fig. 11-9 Efecto de la transferencia externa de masa sobre la velocidad total para la hidrogenación de α-metilestireno.

[64] Existe un intervalo de valores de b (de 0.25 a 0.45) que producen buenas lineas rectas, para todas las cuales se obtienen casi las mismas intercepciones. Puesto que se cuenta con suficientes puntos de datos, una forma lógica para establecer $k_1\eta$ seria aproximación lineal de la media de los cuadrados.

$$\frac{(\Phi_s)_1}{(\Phi_s)_2} = \frac{(d_p)_2}{(d_p)_1} = \frac{0.054}{0.162} = 0.333$$

Las otras dos relaciones (una para cada tamaño de partículas) provienen de la Ec. (11-52), o bien por medio de la curva para partículas esféricas de la Fig. 11-8. Resolviendo por prueba y error,

$$\eta_1 = 0.88 \qquad (\Phi_s)_1 = 0.58$$

$$\eta_2 = 0.51 \qquad (\Phi_s)_2 = 1.63$$

Entonces, en base a la Ec. (C),

$$\frac{1}{k_1(0.88)} = 0.77$$

Y

$$k_1 = 1.5 \text{ cm}^3/(\text{g})(\text{s})$$

Ahora, la difusividad puede determinarse partiendo de la definición de Φ_s. De esta forma, en base a la Ec. (11-50) para d_{p_1}:

$$(\Phi_s)_1 = 0.58 = \frac{0.054/2}{3}\left[\frac{1.5(1.53)}{D_e}\right]^{1/2}$$

$$D_e = 5.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Esta difusividad es relativamente alta para líquidos (véase la Sec. 11-3), pero es típica de los valores para hidrógeno disuelto. Nótese que, para las partículas mas grandes, el efecto del transporte, tanto externo como interno, resulta importante para esta reacción que es relativamente rápida. Por ejemplo, cuando Q = 8.0 cm^3/s, la Fig. 11-9 indica que los valores de los términos de la Ec. (B) son, para $(d_p)_2 = 0.162$ cm,

$$\frac{2.6 \times 10^{-6}}{0.80 \times 10^{-6}} = 3.25 = \frac{1}{1.5(0.51)} + 1.93$$

$$= 1.32 + 1.93$$

En estas condiciones, la resistencia a la transferencia externa de masa (1.93) es mayor que la resistencia combinada (1.32) de la reacción y la difusión intragranular. Además, el valor de η_2 de 0.51 significa que el efecto de la difusión intragranular consiste en provocar una reducción de 50% en la velocidad intrínseca.

11-9 Factores de efectividad experimentales y calculados

Cuando se mide la velocidad para un gránulo catalítico y para partículas pequefias, y también se mide o se predice la difusividad, es posible obtener para η tanto un valor calculado como el experimental. Por ejemplo, para una reacción de primer orden, la Ec. (11-67) nos da el valor de η_{exp} directamente. Además, la velocidad medida para las partículas pequefias puede usarse en la Ec. (11-66) para obtener k_1. Cuando se conoce D_e, Φ puede evaluarse a partir de la Ec. (11-50) para un gránulo esférico, o de la (11-56) para una tableta plana. Con esto es posible obtener η_{calc} usando la curva apropiada de la Fig. 11-7. La comparación de los valores experimental y calculado constituye una medida general de la precisión de los datos de velocidad y de difusividad efectiva, así como de la suposición de que la velocidad intrínseca de reacción (o actividad del catalizador) es igual para el gránulo y para las partículas pequefias. El Ej. ll-9 ilustra los cálculos y los resultados para una tableta plana de catalizador de Ni0 sobre alúmina, que se usa en la conversión de ortohidrógeno o parahidrógeno.

Ejemplo 11-9.[65] En la Fig. ll-10 se muestra un reactor de catalizador de tableta. Los gases reaccionanteb se exponen a una de las caras del disco cilíndrico (de 1 plg de diámetro y ¼ plg de espesor); mientras que la otra cara de la tableta permanece sellada. Una vigorosa turbulencia cerca de la cara expuesta asegura una composición uniforme en la región del gas y elimina la resistencia a la difusión externa. La reacción

$$\text{o-}H_2 \rightleftharpoons p\text{-}H_2$$

tiene un calor de reacción muy bajo, y la totalidad del reactor se encierra en un baño de nitrógeno líquido. Por tanto, se trabaja en condiciones isotérmicas a 196 °C.

Se miden velocidades a -196 °C y 1 atm de presión para tres diferentes densidades de catalizador. También se mide la velocidad de reacción para el catalizador en forma de partículas de 60μ (tamaño promedio). Con este tamaño pequeño, $\Phi \ll 1$, por lo que $\eta = 1.0$. En la Tabla ll-6 se muestran los datos de velocidad y las propiedades de las partículas catalíticas.

SOLUCIÓN: La Ec. (11-67) es para una reacción irreversible, por lo que no puede usarse para calcular η_{exp} para la reacción del ortohidrógeno. La ecuación apropiada se obtiene aplicando la Ec. (11-60) para el catalizador compactado. Resolviendo para η se obtiene

$$\eta_{exp} = \frac{(\mathbf{r}_P)_2}{k_R(C_s - C_{eq})_2}$$

[65] Este ejemplo se ha tomado de datos de M. R. Rao, N. Wakao y J. M. Smith, *fnd. Eng. Chem.*, 3, 127 (1964).

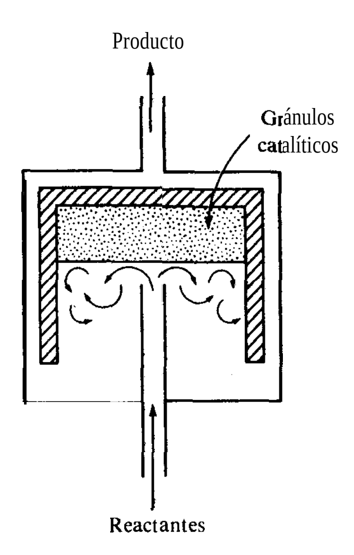


Fig. Il-10 Reactor para un solo gránulo catalítico plano.

Tabla ll-6 Datos de catalizador y velocidad para la conversión de ortohidrógeno en NiO/Al_2O_3

Partículas catalíticas

d_p = 60μ
S_g = 218 m^2/g
V_g = 0.44 cm^3/g
ρ_s = 2.63 g/cm^3
ρ_p = 2.24 g/cm^3
a_μ = 29 Å (a partir de la integración de la distribución del volumen de poros)
k_R = 0.688 $cm^3/(s)(g)$, calculado e-n base a la velocidad medida $(r_p)_1$ para las partículas pequeñas (η = 1.0). usando la Ec. (A) del Ej. 11-6.

Gránulos catalíticos

ρ_P, g/cm^3	ε_M	Radio de macroporos $\bar{a}_M$, A	$(r_p)_2/(C_s - C_{eq})$ $cm^3/(s)(g)$
1.09	0.48	2,100	0.186
1.33	0.37	1,690	0.129
1.58	0.33	1,270	0.109

NOTA: Los datos de propiedades físicas se obtuvieron a partir de mediciones de distribución de tamaños de poros y área superficial, tal como se describe en el Cap. 8.

Esta ecuación y los datos de la Tabla ll-6 permiten evaluar η_{exp}. Los resultados son

ρ_P	η_{exp}
1.09	$\frac{0.186}{0.688} = 0.27$
1.33	$\frac{0.129}{0.688} = 0.19$
1.58	$\frac{0.109}{0.688} = 0.16$

Para obtener η_{calc} debemos estimar la difusividad efectiva, Puesto que los macroporos son mucho mayores que los microporos (véanse los valores de $\bar{a}_m$ y $\bar{a}_\mu$ en la Tabla 11-6), puede suponerse que la difusión se verifica predominantemente a través de los macroporos. Entonces, de acuerdo con el modelo de poros en desorden [Ecs. (ll-271 y (11-28)],

$$D_e = \varepsilon_M^2 \frac{1}{1/\mathscr{D}_{H_2} + 1/(\bar{\mathscr{D}}_K)_{H_2}} \qquad \text{(A)}$$

Para el hidrógeno a -1% °C y 1 atm, $\mathscr{D}_{H_2} = 0.14$ cm²/s. Usando la Ec. (ll-l?‘) y los valores de $\bar{a}_M$ de la Tabla 11-5 se obtiene,

PP	1.09	1.33	1.58
$(\bar{\mathscr{D}}_K)_{H_2}$, cm²/s	1.28	1.03	0.11

De la Ec. (A), la difusividad efectiva para $\varrho_P = 1.09$ es

$$D_e = 0.48^2 \frac{1}{1/0.14 + 1/1.28} = 0.029 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Los resultados para las otras densidades del catalizador compactado se dan en la segunda columna de la Tabla 11-7. El módulo tipo Thiele se calcula en base a la Ec. (1 1-56), modificada para una reacción reversible, al sustituir k_R por k_1:

$$\Phi'_L = L\sqrt{\frac{k_R \rho_P}{D_e}} = \frac{1}{4}(2.54)\sqrt{\frac{0.688(1.09)}{0.029}} = 3.2$$

De la curva Φ_L-η de primer orden en la Fig. 11-8, considerando una tableta plana, se obtiene que $\eta_{calc} = 0.30$. Los resultados para los tres catalizadores compactados se dan en las últimas columnas de la tabla.

Los factores de efectividad calculado y experimental del Ej. ll-9 concuerdan bastante bien. Nótese que el valor calculado de η requiere como único dato experi-

Tabla 11-7

ρ_P	D_e, cm^2/s	Φ'_L	η_{calc}	η_{exp}
1.09	0.029	3.2	0.30	0.21
1.33	0.017	4.6	0.21	0.19
1.58	0.013	5.7	0.17	0.16

mental la velocidad para las partículas pequehas. Por tanto, el método ofrece un procedimiento atractivo y así predecir la velocidad para cualquier tamaño de gránulo. Sin embargo, existen datos para otros catalizadores y otras reacciones, que no concuerden tan convenientemente. Los resultados para la misma reacción con un catalizador de Ni0 sobre gel de sílice mostraron una buena concordancia entre η_{exp} y η_{calc}.[66] Usando Vycor como soporte, la concordancia entre los factores de efectividad es razonablemente buena, aunque el valor de D_e calculado (por medio del modelo de poros en desorden) y el medido experimentalmente resultaban poco concordantes.[67] Las diferencias relativamente grandes en los valores de D_e causan pequeñas diferencias para η. Otani y Smith[68] aplicaron el método a la reacción

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$$

usando gránulos catalíticos esféricos de NiO/Al_2O_3. Los valores de η calculados resultaron 50-100% mayores, dependiendo de la temperatura, que los experimentales. Se desconocen las razones de estas grandes desviaciones, pero es posible que se haya presentado una disminución de actividad catalítica al obstruirse algunos de los poros de las partículas al formar los gránulos. Estos resultados hacen notar que el método para predecir η depende de la suposición de que la velocidad intrínseca de la reacción es la misma en la superficie de las partículas pequeñas y en la superficie de los gránulos. Otro de los posibles errores del método es la variación de la difusividad efectiva dentro de un gránulo. Se ha determinado[69] que D_e puede variar con respecto a la posición en las cercanías de la superficie de un gránulo, posiblemente debido al efecto de la capa externa producida por presiones no uniformes en el proceso de compactación.

11-10 Efecto de la transferencia intragranular de masa sobre la cinética observada

En la Sec. 10-1 vimos que al despreciar las resistencias externas se pueden obtener conclusiones erróneas con respecto al orden de la reacción y la energía de activación. También pueden presentarse errores similares al no tomar en cuenta la transferencia

[66] M. R. Rao y J. M. Smith, *AIChE J.*, 9, 445 (1963).
[67] M. R. Rao y J. M. Smith, *AIChE J.*, 10, 293 (1964).
[68] Seiya Otani y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 5, 332 (1966).
[69] C. N. Satterfield y S. K. Saraf, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 4, 451 (1965).

intragranular de masa. Considérese una situación para la que $\Phi_s > 5$. En esta región, el transporte intragranular tiene un efecto considerable sobre la velocidad; la Fig. 11-8 muestra que η es aproximadamente inferior a 0.2. Para una reacción de primer orden, las Ecs. (11-54) y (11-50) indican que

$$\eta = \frac{3}{r_s}\sqrt{\frac{D_e}{k_1 \rho_P}}$$

y para una cinética de segundo orden

$$\eta = \frac{3}{r_s}\sqrt{\frac{D_e}{k_2 \rho_P C_s}}$$

Usando estas expresiones de η en las ecuaciones para las velocidades de la totalidad del gránulo, por ejemplo, la Ec. (11-44), se obtiene que

$$\mathbf{r}_P = \frac{3C_s}{r_s}\sqrt{\frac{D_e k_1}{\rho_P}} \qquad \text{primer orden}$$

$$\mathbf{r}_P = \frac{3C_s^{3/2}}{r_s}\sqrt{\frac{D_e k_2}{\rho_P}} \qquad \text{segundo orden}$$

Si las constantes de velocidad se expresan como funciones de Arrhenius con respecto a la temperatura, $k = \mathbf{A}e^{-E/R_gT}$, entonces,

$$\mathbf{r}_P = \frac{3\mathbf{A}_1^{1/2}C_s}{r_s}\left(\frac{D_e}{\rho_P}\right)^{1/2} e^{-E/2R_gT} \qquad \text{primer orden} \qquad (11\text{-}68)$$

$$\mathbf{r}_P = \frac{3\mathbf{A}_2^{1/2}C_s^{3/2}}{r_s}\left(\frac{D_e}{\rho_P}\right)^{1/2} e^{-E/2R_gT} \qquad \text{segundo orden} \qquad (11\text{-}69)$$

Estas ecuaciones nos indican la influencia de la concentración y la temperatura cuando la difusión intragranular tiene importancia.

Supóngase ahora que se desprecia la resistencia intragranular. La velocidad de una reacción de primer orden estaría relacionada con la energía de activación aparente E_a por medio de la expresión

$$\mathbf{r}_P = \mathbf{A}_1 e^{-E_a/R_gT} C_s \qquad (11\text{-}70)$$

La comparación de las Ecs. (11-70) y (11-68) indica que la energía de activación aparente, determinada en base a la Ec. (11-70), sería la mitad del valor verdadero, E. La velocidad media, al ser graficada en coordenadas de Arrhenius, aparecería como en la Fig. 11-11. A temperaturas suficientemente bajas, los datos determinarían una línea con una pendiente igual a $-E/R_g$, pues η se aproximaría a un valor unitario.

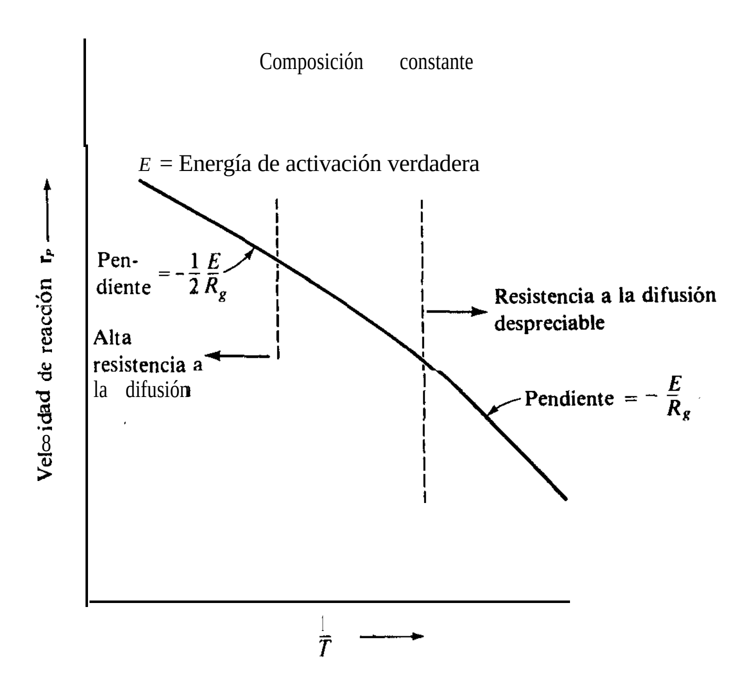


Fig. 11-11 Efecto de la difusión intragranular sobre la energía de activación aparente.

Sin embargo, a temperaturas altas, la difusión intragranular sí reviste importancia; la Ec. (11-68) sería aplicable y resultaría una linea con una pendiente de $-\frac{1}{2}E/R_g$. Estas conclusiones son iguales para cualquier orden de reacción.

Las Ecs. (11-68) y (11-69) muestran què la velocidad r_p (recuérdese que aunque sea para la totalidad del gránulo, se expresa por unidad de masa de catalizador) es inversamente proporcional al tamaño del gránulo, r_s. Si se desprecia la difusión intragranular, la velocidad es independiente del tamaño del gránulo, tal como lo ilustra la Ec. (11-70).

Si la difusión en los poros es de tipo Knudsen, D_e es independiente de la presión y, por tanto, de la concentración. Entonces, la Ec. (11-68) indica que la cinética será de primer orden, aun cuando la difusión intragranular sea importante. Sin embargo, una reacción de segundo orden se manifestaría como de orden $\frac{3}{2}$. Si interviniera una difusión global, $D_e \approx 1/p$. Por tanto, cuando se varía la concentración cambiando la presión, una reacción de primer orden se manifiesta como de orden $\frac{1}{2}$. Similarmente, la Ec. (11-69) muestra que una reacción de segundo orden se manifiesta como de primer orden.

Estos efectos se observan en muchos casos. Es frecuente que la línea de la gráfica de Arrhenius se aplane (tal como en la Fig. 11-11) cuando se estudian reacciones heterogéneas en intervalos de temperatura amplios (véase el Ej. 11-10).

Ejemplo **11-10.** En el Ej. 11-8, la reacción era de primer orden. Estudiaremos ahora el mismo tipo de problema para cinéticas no lineales, usando datos experimentales de velocidades totales para la oxidación catalítica de soluciones di-

luidas de ácido acético con oxígeno disuelto. Los datos se proporciorraron en el Ej. 9-3 en donde también se analizaron los resultados para los tamaños de partículas pequeñas y así-determinar una ecuación para la velocidad intrínseca. El resultado fue la Ec. (B) del Ej. 9-3. Nuestro objetivo en este caso consiste en usar 10s datos para las partículas más grandes y establecer la importancia de la difusión intragranular en los poros llenos de líquido.

(*a*) Usando los datos del Ej. 9-3, calcule los factores de efectividad a cada temperatura para las partículas de 0.18 cm (de diámetro).

(b) Estime la difusividad intragranular y el factor de tortuosidad a 280 "C. Las difusividades moleculares del oxígeno y el ácido acético en agua a 68 atm y 280 °C son del orden de 2.0 x 10^{-4} cm^2/s y 1.2 x 10^{-4} cm^2/s, respectivamente.

(c) Calcule una energía de activación para la reacción y también un valor aparente, E,, a partir de los datos de velocidad total que se dan para las partículas de 0.18 cm.

SOLUCIÓN:

(*a*) Los datos de velocidad para diferentes temperaturas (que se muestran en la tercera tabla del enunciado del Ej. 9-3) corresponden a concentraciones constantes tanto de oxígeno como de ácido acético. Además, tal como se explica en el Ej. 9-3, el factor de efectividad para partículas de 0.054 cm es 1.0. Por tanto, se puede aplicar la Ec. (11-65) para evaluar factores de efectividad. A 260 °C ($10^3/T$ = 1.876),

$$(\eta)_{d_p=0.18} = \frac{(r_p)_{d_p=0.18}}{(r_p)_{d_p=0.054}} = \frac{1.40}{2.00} = 0.70$$

Los resultados para todas las temperaturas (usando los valores de velocidad de la tabla) son:

t, °C	280	270	260	250
$(\eta)_{d_p=0.18}$	0.59	0.64	0.70	0.79

(b) Puesto que se dispone de la ecuación de velocidad intrínseca y conocemos η, es posible calcular la difusividad efectiva. Si la cinética fuera de primer orden, esto sería simple. A partir de η a cualquier temperatura, podemos evaluar Φ_s con la Fig. 11-8. Entonces, en base a la Ec. (11-50) y usando los valores conocidos de k y del tamaño de partícula (r_s), podemos calcular D_e . Para la cinética lineal de la Ec. (B) en el Ej. 9-3 se hace necesario aplicar otro método. Un procedimiento exacto consistiría en escribir un balance diferencial de masa como el de la Ec. (11-46), pero usando ta Ec. (B) para la velocidad intrínseca. Este balance puede integrarse numéricamente para determinar C

[70] Por ejemplo, en G. W. Roberts y C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4,288 (1965); 5, 317 (1966).

= f(r), y con ello evaluar un factor de efectividad, tal como se hizo en la **Sec.** 11-7. Por otra parte, podríamos estudiar la **bibliografía**[70] y poder ver si ya existe este tipo de solución para la cinética de la **Ec.** (B). Usaremos un tercer procedimiento (ya mencionado) que consiste en definir un módulo de Thiele generalizado adecuado para cualquier tipo de **cinética.**[71] De acuerdo con este método, el valor η está dado por la **Ec.** (11-52), pero, en el caso de partículas esféricas para oxígeno, el módulo generalizado de Thiele es,

$$\Phi_s = \frac{r_s}{3}(\mathbf{r}_{O_2})_s \left[2\int_0^{(C_{O_2})_s} \mathbf{r}_{O_2} D_e \, dC_{O_2}\right]^{-1/2} \tag{A}$$

donde $(\mathbf{r}_{O_2})$ es la velocidad de desaparición de oxígeno **evaluada** a la concentración superficial (que es igual al valor global en este caso).

La cantidad $\mathbf{r}_{O_2}$ es igual a $\mathbf{r}_{CO_2}$, por lo que la **Ec.** (B) del Ej. 9-3 nos da $\mathbf{r}_{O_2}$. Para llevar a cabo la integración indicada por la **Ec.** (A), el valor de C_{HA} en la **Ec.** (B) debe expresarse en términos de C_{O_2}. Esto se hace observando que la esteqyiometría requiere que la velocidad de transferencia de masa de oxígeno sea el doble de la del ácido acético. Por tanto,

$$(D_e)_{O_2}\frac{dC_{O_2}}{dr} = 2(D_e)_{HA}\frac{dC_{HA}}{dr} \tag{B}$$

Integrando desde la superficie exterior hasta cualquier radio r intragranular se obtiene

$$(D_e)_{O_2}[(C_{O_2})_s - C_{O_2}] = 2(D_e)_{HA}[(C_{HA})_s - C_{HA}]$$

o

$$C_{HA} = (C_{HA})_s + \frac{1}{2}\left(\frac{D_{O_2}}{D_{HA}}\right)[C_{O_2} - (C_{O_2})_s] \tag{C}$$

La **Ec.** (C) nos da C_{HA} en términos de C_{O_2} y de la concentración superficial conocida. La relación de difusividades efectivas $(D_e)_{O_2}/(D_e)_{HA}$, es igual a la relación de difusividades moleculares de la **Ec.** (11-26), pues la porosidad ϵ_p y el factor de tortuosidad δ son propiedades de la geometría de la partícula catalítica y deben ser iguales para el oxígeno y el ácido acético.

El valor de C_{HA} de la **Ec.** (B) del Ej. 9-3 puede sustituirse por la expresión de la **Ec.** (C), para obtener una expresión de $\mathbf{r}_{O_2}$ con C_{O_2} como única variable. Con esta expresión, el término entre paréntesis rectangulares de la **Ec.** (A) puede integrarse directamente para obtener

$$\left[2(D_e)_{O_2}\int_0^{(C_{O_2})_s} \mathbf{r}_{O_2}\, dC_{O_2}\right] = 2(D_e)_{O_2}k_A B\int_0^{(C_{O_2})_s} \frac{C_{O_2}^{3/2}\, dC_{O_2}}{1 + k_B(A + BC_{O_2})}$$
$$+ 2(D_e)_{O_2}k_A A\int_0^{(C_{O_2})_s} \frac{C_{O_2}^{1/2}\, dC_{O_2}}{1 + k_B(A + BC_{O_2})} \tag{D}$$

---

[71] K. B. Bischoff, *AIChE J.*, **11**, 351 (1965).

donde

$$A = (C_{HA})_s - \frac{1}{2}\left(\frac{D_{O_2}}{D_{HA}}\right)(C_{O_2})_s \tag{E}$$

$$B = \frac{1}{2}\frac{D_{O_2}}{D_{HA}} \tag{F}$$

Ahora se conocen ya todas las cantidades del lado derecho de la Ec. (A) excepto D_e. Las concentraciones superficiales para el oxígeno y el ácido acético son iguales a sus valores globales. Se conocen 'las difusividades moleculares a 280 °C, así como k_A y k_B en la ecuación de la velocidad intrínseca. En base a la Ec. (B) del Ej. 9-3, la velocidad en la *superficie es*

$$(\mathbf{r}_{O_2})_s = (\mathbf{r}_{CO_2})_s = \frac{k_A(C_{O_2})_s^{1/2}(C_{HA})_s}{1 + k_B(C_{HA})_s} \tag{G}$$

El procedimiento de resolución es: primero se evalúa Φ_s con la Ec. (11-52) a 280 °C usando los valores de η determinados anteriormente en la parte (6). Después, usando $r_s = d_p/2$ = 0.18 cm, se calcula el valor de $(D_e)_{O_2}$ del lado derecho de la Ec. (A) que concuerde con este valor de Φ_s. Con η = 0.59, Φ_s = 1.25 y, por tanteo, $(D_e)_{O_2}$ = 2 x 10^{-5} cm²/s.

Finalmente, se obtiene el factor de tortuosidad a partir de $(D_e)_{O_2}$ usando la Ec. (11-26).

$$\delta = \frac{\varepsilon_p D_{O_2}}{(D_e)_{O_2}} = \frac{0.55(2 \times 10^{-4})}{2 \times 10^{-5}} = 5.5$$

En contraste con la curva de primer orden de la Fig. 11-8, el factor de efectividad para las cinéticas no lineales depende de las concentraciones superficiales. Por ejemplo, el objetivo en el diseño de reactores consiste en determinar η y una velocidad total para una cinética intrínseca conocida. En este caso, usaríamos la Ec. (A) para calcular Φ_s y después evaluar η con la Ec. (11-52). El resultado depender8 de las concentraciones superficiales por medio de la Ec. (D) y $(\mathbf{r}_{O_2})_s$. Esto significa que el factor de efectividad variará con la localización en un reactor integral.

(c) Supóngase que el efecto de la temperatura sobre la velocidad intrínseca, que está dado por la Ec. (B), y los valores de k_A y k_B del Ej. 9-3 pueden representarse por medio de la ecuación de Arrhenius

$$\mathbf{r}_{CO_2} = Ae^{-E/R_gT}f(C_{O_2}, C_{HA}) \tag{H}$$

Entonces, la pendiente de una gráfica de $\mathbf{r}_{CO_2}$ en función de $1/T$ a composición constante es igual a $-E/R_g$. Si se quiere obtener una energía de activa-

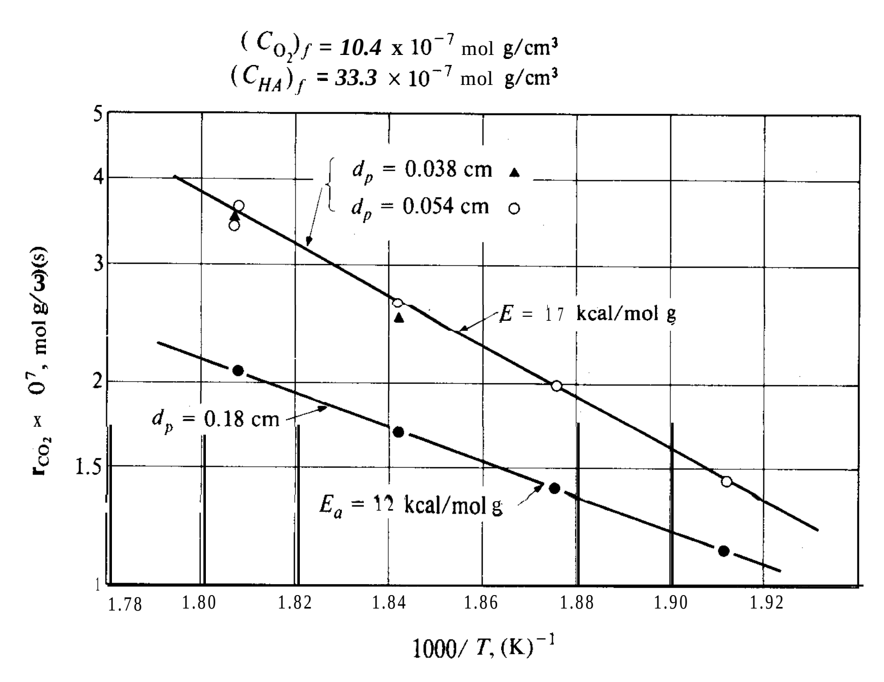


Fig. **11-12** Efectos de la temperatura y del **tamaño de** las partículas sobre la velocidad de oxidación del ácido acético.

ción para la reacción química, los valores de velocidades no deben incluir los efectos del transporte de masa. Esto se demostró ya en el Ej. 9-3 para las partículas de 0.038 y 0.054 cm. En la Fig. ll-12 se muestra este tipo de gráfica para los datos de la tercera tabla del Ej. 9-3, que corresponden a una composición constante. La pendiente de esta línea es E = 17 000 cal/mol g.

También se muestra en la Fig. ll-12 la gráfica de Arrhenius para los datos de d_p = 0.18 cm. La pendiente de esta línea proporciona una energía de activación aparente, E_a = 12 000 cal/mol g. Este valor, bajo con respecto al de E, era de esperarse, pues la difusión intragranular está afectando a la velocidad en el caso de las partículas de 0.18 cm. El estudio de la Fig. 1 l-l 1 sugiere que existe un grado intermedio de resistencia a la difusión intragranular, pues E_a está situada entre la energía de activación real y $1/2E$, que corresponde a una alta resistencia a la difusión intragranular.

TRANSFERENCIA DE MASA Y DE CALOR DURANTE LA REACCION

Cuando el calor de reacción es considerable, los gradientes de temperatura intragranulares *pueden* tener un mayor efecto sobre la velocidad por gránulo que los gradientes de concentración. Aun cuando *AH* sea baja, las temperaturas del centro y de

la superficie pueden diferir apreciablemente, debido a que los gránulos de catalizador tienen conductividades térmicas bajas (Sec. 11-6). No obstante, el efecto combinado de las transferencias de masa y de energía sobre $\mathbf{r}_P$ puede seguirse representando mediante la definición general del factor de efectividad, es decir, con la Ec. (11-41). Por tanto, puede usarse la Ec. (11-42) para encontrar $\mathbf{r}_P$, siempre y cuando η sea el factor de efectividad no isotérmico. El valor no isotérmico de η puede evaluarse en la misma forma que el isotérmico, con la diferencia de que debe combinarse un balance de energía con el balance de masa.

ll-ll Factores de efectividad no isotérmicos

Considérese la misma reacción irreversible de primer orden $A \rightarrow B$ que se usó en la Sec. ll-7 para obtener el valor isotérmico de η. Si se desprecia el efecto de la temperatura sobre D_e, pueden seguirse aplicando el balance diferencial de masa y las condiciones límites, Ecs. (11-46) a (11-48). El balance de energía para la capa esférica de espesor Ar (véase la Fig. 11-7) es

$$\left(-4\pi r^2 k_e \frac{dT}{dr}\right)_r - \left(-4\pi r^2 k_e \frac{dT}{dr}\right)_{r+\Delta r} = (4\pi r^2\,\Delta r)\rho_P k_1 C\,\mathbf{AH} \qquad (11\text{-}71)$$

Tomando el límite como Ar $\rightarrow$ 0 y suponiendo que k_e es independiente de la temperatura,

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dT}{dr} - \frac{k_1\rho_P C}{k_e}\,\Delta H = 0 \qquad (11\text{-}72)$$

con las condiciones límite,

$$\frac{dT}{dr} = 0 \qquad \text{a} \quad r = O \qquad (11\text{-}73)$$

$$T = T_s \qquad \text{a} \quad r - r, \qquad (11\text{-}74)$$

Las soluciones de las Ecs. (11-46) a (11-48) y (11-72) a (11-74) proporcionan los perfiles de concentración y temperatura en el interior del gránulo. Se requiere una solución numérica, debido a que las Ecs. (11-46) y (11-72) están acopladas por medio de la dependencia no lineal de k_1 con respecto a la temperatura; $k_1 = Ae^{-E/R_gT}$. No obstante, la similitud de los términos que no dependen de la reacción en las dos ecuaciones diferenciales, permite una relación analítica entre la concentración del reactante y la temperatura en cualquier punto del gránulo. De esta forma, al eliminar $k_1\rho_P C$ de las dos ecuaciones, se obtiene

$$D_e\left(\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr}\right) = \frac{k_e}{\Delta H}\left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dT}{dr}\right)$$

o

$$D_e \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dC}{dr}\right) = \frac{k_e}{\Delta H} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dT}{dr}\right) \tag{11-75}$$

Si integramos esta ecuación, usando primero las Ecs. (11-47) y (11-73) para las condiciones límite, y volviendo a integrar con las Ecs. (11-48) y (11-74) obtendremos

$$T - T_s = \frac{(\Delta H)D_e}{k_e}(C - C_s) \tag{11-76}$$

Este resultado, originalmente obtenido por Damkoehler,[72] no está restringido a cinéticas de primer orden, sino que es válido para cualquier forma de la expresión de velocidad, puesto que al formar la Ec. (11-75) se eliminó el término de velocidad. La máxima elevación de temperatura en un granulo se presentaría cuando el reactante hubiera sido consumido en el momento de difundirse hacia el centro. Aplicando la Ec. (11-76) para C = 0 se obtiene

$$(T_c - T_s)_{max} = -\frac{(\Delta H)D_e}{k_e} C_s \tag{11-77}$$

La Ec. (11-77) muestra que la máxima elevación de temperatura depende del calor de reacción, de las propiedades de transporte del gránulo y de la concentración superficial del reactante. Constituye un método simple para estimar si las diferencias de temperatura íntragranulares son significativas (véase el Ej. 1 1-l 1).

Regresemos ahora al factor de efectividad no isotérmico. Weisz y Hicks[73] resolvieron numéricamente las Ecs. (11-46) y (11-72) para obtener el perfil de concentración dentro del gránulo. Después de esto obtuvieron η a partir de la Ec. (ll-5 1), que no está limitada a condiciones isotérmicas, siempre y cuando k_1 se evalúe a la temperatura de la superficie. Los resultados expresaban η en función de tres parámetros adimensionales:

1. El módulo tipo Thiele,

$$3(\Phi_s)_s = r_s \sqrt{\frac{(k_1)_s \rho_P}{D_e}} \tag{11-78}$$

Nótese que Φ_s se evalúa a la temperatura de la superficie; esto es, $(k_1)_s$ de la Ec. (11-78) es la constante de velocidad a T_s.

2. El número de Arrhenius.

$$\gamma = \frac{E}{R_g T_s} \tag{11-79}$$

---

[72] G. Damkoehler, Z. *Phys. Chem.*, **A193, 16 (1943).**

[73] P. B. Weisz y J. S. Hicks, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 265 (1962). En realidad, la Ec. (11-76) permitió expresar k_1 en función de la concentración en lugar de la temperatura $(k_1 = Ae^{-E/R_gT})$. Esto desacopló las Ecs. (11-46) y (11-72), por lo que sólo era necesario resolver la Ec. (11-46).

$(k_1 = Ae^{-E/R_gT})$.

3. Un parámetro del calor de reacción,

$$\beta = \frac{(-\Delta H)D_e C_s}{k_e T_s} \tag{11-80}$$

La Fig. ll-13 da η en forma de una función de $(\Phi_s)_s$ y β para $\gamma = 20$, que está en la parte media del intervalo práctico de γ. Weisz y Hicks obtuvieron valores similares para $\gamma = 10, 30$ y 40. La curva para $\beta = 0$ corresponde a una operación isotérmica (AH = 0) y es idéntica a la curva para un gránulo esférico de la Fig. 11-8.

Para una reacción exotérmica (β positiva) la temperatura se eleva hacia el interior del gránulo. El aumento de velocidad de reacción que acompaña a la elevación de temperatura, contrarresta sobradamente la reducción de velocidad provocada por la disminución de la concentración de reactante. Entonces, los valores de η son superiores a la unidad. Aun cuando $\eta > 1$ aumenta la velocidad por gránulo y, por consiguiente, la producción por unidad de masa de catalizador, pueden presentarse también algunas desventajas. Con valores de η altos, habrá un gran aumento de temperatura hacia el centro del granulo, lo que provoca sinterización y desactivación del catalizador. El producto deseado puede quedar sujeto a una reacción adicional con formación de un producto indeseable, o pueden presentarse reacciones secundarias. Si estas reacciones tienen energías de activación más altas que la de la reacción deseada, la elevación de la temperatura reducirá la selectividad.

En una reacción endotérmica se presenta una disminución de la temperatura y de la velocidad en el interior del gránulo. Por tanto, η es siempre inferior a la unidad. Puesto que la velocidad disminuye al descender la temperatura, el efecto de la resistencia a la transferencia de calor también disminuye. Por consiguiente, las curvas para diversos valores de β están mas cercanas entre sí para las reacciones endo-

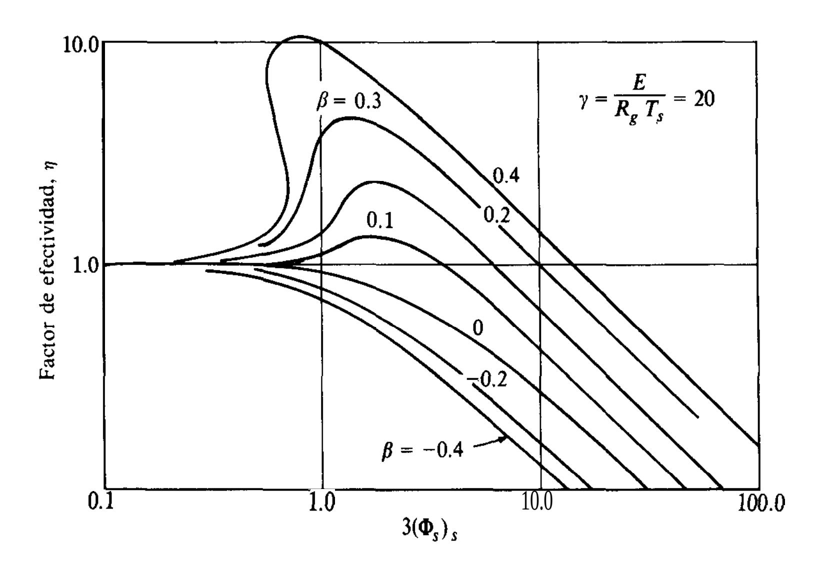


Fig. 11-13 Factores de efectividad no isotérmicos para reacciones de primer orden en gránulos catalíticos esféricos.

térmicas. De hecho, la disminución de velocidad de las reacciones endotérmicas al desplazarse hacia el interior del gránulo, significa que la transferencia de masa tiene poca importancia. Se ha demostrado" que en muchos casos endotérmicos es satisfactorio usar un factor de efectividad *térmico*. Este valor térmico de η no toma en cuenta el transporte intragranular de masa; es decir, η se obtiene resolviendo la Ec. (ll-72), tomando $C = C_s$ (véase el Prob. 11-14).

La Fig. ll-13 indica que, para $\beta > 0.3$ y $3(\Phi_s)_s < 1.0$, existen hasta tres valores de η para un solo sistema de γ, $3(\Phi_s)_s$ y β. Este comportamiento puede explicarse observando que la igualdad entre el calor desprendido debido a la reacción, y el calor transferido por conducción en el gránulo (en las operaciones con estado estable debe existir esta igualdad) puede presentarse con diferentes perfiles de temperaturas. Por tanto, la solución que dé el valor máximo de η para una determinada curva de β en la Fig. 1 l-l 3 correspondería a un perfil de temperaturas en el gránulo, bastante inclinado; los procesos físicos dominan la velocidad para la totalidad del gránulo. La solución para el valor mínimo de η, que es casi unitario, corresponde a gradientes de temperatura pequeños en el interior del gránulo; la velocidad está controlada por la etapa de la reacción química. El valor intermedio de η se identifica como un estado metaestable, similar a las condiciones metaestables descritas en la Sec. 10-4.

Carberry[75] mostró que, para $(\Phi_s)_s > 2.5$, la relación η-$(\Phi_s)_s$ podría caracterizarse aproximadamente mediante el parámetro $\beta\gamma$, sin necesidad de recurrir a γ y β por separado. Por ejemplo, para una reacción irreversible de primer orden, encontró que

$$\eta = \frac{1}{(\Phi_s)_s} e^{\beta\gamma/5} \qquad \text{for } (\Phi_s)_s > 2.5 \tag{11-81}$$

donde

$$\beta\gamma = \frac{(-\Delta H)D_e C_s}{k_e T_s} \frac{E}{R_g T_s} \tag{11-82}$$

Carberry también obtuvo resultados para una ecuación de velocidad de segundo orden.

En la Sec: ll-8 se desarrolló la Ec. (11-59) como un criterio para decidir si el transporte intragranular de masa tenía algún efecto significativo sobre la velocidad. Weisz y Hicks[76] han ampliado este análisis al problema del transporte combinado de masa y de energía. Para una reacción irreversible de primer orden, el criterio puede expresarse como

$$\Theta = r_s^2 \frac{\mathbf{r}_P \rho_P}{C_s D_e} e^{\gamma\beta/(1+\beta)} \leq 1 \tag{11-83}$$

donde γ y β se definen mediante las Ecs. (11-79) y (11-80). Cuando $\beta = 0$ (condiciones isotérmicas), este criterio se reduce a la Ec. (11-59). Al igual que en dicha

[74] J. A. Maymo, R. E. Cunningham y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 5, 280 (1966).
[75] J. J. Carberry, *AIChE J.*, 7, 350 (1961).
[76] P. B. Weisz y J. S. Hicks, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 265 (1962).

ecuación, r_p es la velocidad medida. Por tanto, la importancia de los gradientes intragranulares puede evaluarse por medio de propiedades conocidas o mensurables. Si $\Theta \leq 1$, el factor de efectividad no isotérmico será casi igual a la unidad, por lo que pueden despreciarse los gradientes intragranulares.

11-12 Factores de efectividad no isotérmicos experimentales

Lasmagnitudes de los gradientes de temperatura intragranulares y de los valores no isotérmicos de η pueden ilustrarse mediante el siguiente ejemplo, basado en mediciones experimentales de sistemas específicos.

Ejemplo 11-11. Se han medido[77] los datos de velocidad para la reacción $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ para un solo gránulo de catalizador (1.86 cm de diámetro) de platino sobre Al_2O_3. Se evaluaron también las propiedades del catalizador k_e y D_e, así como las temperaturas del centro y de la superficie. La velocidad se obtuvo en un reactor de tanque con agitación en el cual el gránulo estaba rodeado de una mezcla reaccionante de gases bien mezclados. Los datos de una corrida fueron como sigue:

Temperatura de gas t_g = 90 °C
Temperatura promedio de la superficie t_s = 101 °C
Temperatura del centro del gránulo t_c = 148 °C
Densidad de las partículas de catalizador en el gránulo[78] = 0.0602 g de catalizador/cm³
Fracción molal del oxígeno en la superficie del gránulo = 0.0527
Difusividad efectiva del gránulo = 0.166 cm²/s
Conductividad térmica efectiva = 6.2×10^{-4} cal/(s)(cm)(°C)
Velocidad de reacción r_p = 2.49×10^{-5} mol g O_2/(g catalizador)(s)
Presión total p_t = 1 atm

También se obtuvieron datos de velocidad para las partículas pequeñas (80 a 250 mallas) con las cuales se prepararon los gránulos. Los resultados expresados en velocidad de consumo de oxígeno, moles g/(g catalizador)(s), estaban correlacionados en la siguiente forma:

$$r_{part} = 0.327 p_{O_2}^{0.804} e^{-5.230/R_g T}$$

---

[77] J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966).

[78] El gránulo esférico se preparó compactando una mezcla de partículas inertes de Al_2O_3 y partículas de Al_2O_3 conteniendo 0.005% de platino en peso. La relación de partículas inertes a totales era de 0.1. La densidad del gránulo era 0.602 g/cm³, por lo que la densidad de las partículas de catalizador en el granulo era 0.0602.

donde p_{O_2} está en atmósferas. ¿Tienen los gradientes internos de concentración y temperatura algún efecto de consideración sobre la velocidad en el gránulo? Estime la máxima de temperatura, $T_c - T_s$.

SOLUCIÓN: La Ec. (11-38) es un criterio satisfactorio, pues las curvas Φ_s-η para una reacción de primer orden son prácticamente iguales a las de orden 0.8:

$$(C_{O_2})_s = \frac{(p_{O_2})_s}{R_g T} = \frac{1(0.0527)}{82(101 + 273)} = 1.72 \times 10^{-6} \text{ moles/cm}^3$$

$$r_s^2 \frac{\mathbf{r}_P \rho_P}{C_s D_e} = \left(\frac{1.86}{2}\right)^2 \frac{2.49 \times 10^{-5}(0.0602)}{1.72 \times 10^{-6}(0.166)} = 4.4$$

De las Ecs. (11-79 y (11-80),

$$\gamma = \frac{5{,}230}{2(374)} = 7.0$$

$$\beta = \frac{115{,}400(0.166)(1.72 \times 10^{-6})}{6.2 \times 10^{-4}(374)} = 0.14$$

Nótese que el calor de reacción por mol de oxígeno es -57 700(2) = -115 400 cal/mol g.

Introduciendo estos resultados en la Ec. (11-38) se obtiene

$$\Theta = (4.4)e^{7(0.14)/1.14} = 4.4(2.36) = 10.4$$

Puesto que el valor de Θ es muy superior a la unidad, las resistencias intragranulares sí afectan a la velocidad.

La Ec. (11-17) nos da el valor máximo de $T_c - T_s$,

$$T_c - T_s = -\frac{(-115{,}400)(0.166)}{6.2 \times 10^{-4}}(1.72 \times 10^{-6}) = 52°\text{C}$$

Las temperaturas observadas dan 148 — 101 = 47 °C. La comparación entre los valores máximo y observado de $T_c - T_s$ indica que el oxígeno se consume casi totalmente al llegar al centro del gránulo. Por tanto, la velocidad también variará con la posición radial, debido a la disminución de concentración de reactante (O_2).

Este análisis preliminar sugiere que, tanto los gradientes intragranulares de temperatura como los de concentración, tendrán un efecto significativo sobre la velocidad. Puesto que la reacción es exotérmica, los dos factores tienen efectos opuestos sobre la velocidad por gránulo. El efecto dominante puede determinarse calculando el factor de efectividad resultante.

Ejemplo 11-12. A partir de los datos experimentales del Ej. 11-11 evalúe el factor de efectividad para el gránulo catalizador. Prediga también el valor de η, usando los resultados de Weisz y Hicks.[79]

[79] P. B. Weisz y J. S. Hicks, *Chem. Eng.* Sci., 17, 265 (1962).

SOLUCIÓN: Las partículas para las que se midieron las velocidades son suficientemente pequeñas para que η sea un valor unitario. Por tanto, el factor de efectividad experimental puede obtenerse de la Ec. (11-65). Esta ecuación se estableció para una operación isotérmica, pero es aplicable en condiciones no isotérmicas, cuando las dos velocidades se evalúen a la misma temperatura superficial y a concentraciones de reactantes iguales. Aplicando la Ec. (11-65),

$$\eta_{\text{exp}} = \frac{\mathbf{r}_P(\text{at } T_s, C_s)}{\mathbf{r}_{\text{part}}(\text{at } T_s, C_s)}$$

La velocidad para las partículas a T_s y C_s se puede obtener en base a la correlación de las velocidades para partículas que se dan en el Ej. 11-10:

$$\mathbf{r}_{\text{part}} = 0.327(0.0527^{0.804})e^{-5,230/2(374)} = 2.77 \times 10^{-5} \text{ g mol } O_2/(\text{g catalizador})$$

Entonces,

$$\eta_{\text{exp}} = \frac{2.49 \times 10^{-5}}{2.77 \times 10^{-5}} = 0.9$$

Para calcular η se obtiene primero $3(\Phi_s)_s$, usando la Ec. (11-78). La reacción no es de primer orden, por lo que no se conoce $(k_1)_s$. Sin embargo, puede sustituirse por su equivalente $\mathbf{r}/C$, donde r es la velocidad de la etapa química, esto es, sin considerar los efectos de las resistencias intragranulares. Esta es la velocidad medida para las partículas catalíticas pequeñas, 2.77×10^{-5} mol g/(g catalizador)(s). Por consiguiente,

$$3(\Phi_s)_s = r_s\sqrt{\frac{\mathbf{r}_{\text{part}}}{C_s}\frac{\rho_P}{D_e}} = \frac{1.86}{2}\sqrt{\frac{2.77 \times 10^{-5}(0.0602)}{1.72 \times 10^{-6}(0.166)}} = 2.20$$

Con este valor de $3(\Phi_s)_s$, y $\gamma = 7.0$ y $\beta = 0.14$, es posible encontrar un valor de η calculado con las gráficas de Weisz y Hicks similares a las de la Fig. (11-13). Aunque es difícil estimar este valor en base a las curvas disponibles, es, aproximadamente,

$$\eta_{\text{calc}} = 0.94$$

Es posible obtener una mejor aproximación de η resolviendo ecuaciones como las (11-46) y (11-72), pero evitando la restricción de primer orden. Esto puede hacerse sustituyendo k_1C en el término de la reacción de cada ecuación, por la relación más correcta $kpo_2^{0.804}$. Maymo hizo esto, resolviendo las ecuaciones numéricamente por medio de una computadora digital de alta velocidad. El valor de η calculado para $3(\Phi_s)_s = 2.20$, $\gamma = 7.0$ y $\beta = 0.14$ es $\eta_{\text{calc}} = 0.96$. El valor de η para una reacción de primer orden concuerda algo mejor con el resultado experimental. Es probable que no sea significativo, pues los valores

calculados se basan en la suposición de que la velocidad intrinseca es igual para las partículas y para los gránulos. Existe evidencia[80] que indica que cuando las partículas se compactan para formar gránulos, se presenta una ligera reducción de la velocidad intrinseca debido a un bloqueo parcial de los microporos de dichas partículas. Independientemente de las razones de las pequeñas desviaciones (7%), la concordancia entre los valores calculado y experimental de η es bastante adecuada, especialmente en vista de la diversidad de datos independientes (D_e, k_e, velocidades, etc.) que se requieren para calcular el factor de efectividad.

Puesto que η es inferior a la unidad, en este caso el efecto del gradiente de concentración es más importante que el del gradiente de temperatura.

La importancia de los efectos térmicos sobre la velocidad en el granulo queda establecida primordialmente por β y en segundo término por γ. Por ejemplo, Otani y Smith[81] estudiaron la reacción CO + ½O_2 → CO,, efectuando mediciones similares a las de la reacción H_2 + O_2, pero a temperaturas de 250 a 370 "C. En este caso, β era del orden de 0.05 y γ = 9.7. Los gradientes de temperatura intragranulares eran muy inferiores a los del Ej. 1 l-ll; el mayor valor medido para $T_c—T_s$ fue 7 °C. En contraste, las reacciones de hidrogenación tienen calores de reacción considerables; el valor de D_e es relativamente alto para el hidrógeno y, por lo general, T_s es baja. Todos estos factores tienden a aumentar β. Cunningham y cols.,[82] encontraron que β es del orden de 0.5 (y γ aproximadamente 25) para la hidrogenación del etileno, y que los efectos térmicos son considerables. Análogamente, en las investigaciones de Prater[83] para la deshidrogenación del ciclohexano, β y γ fueron suficientes para reducir η en forma considerable.

Un incremento de las concentraciones de los reactantes aumenta β y η. Cuando la presión parcial del oxigeno se elevó a 0. ll atm en la reacción H_2 + O_2 , manteniendo las demás condiciones aproximadamente iguales a las del Ej. 1 l-l 1, β fue 0.34 y el valor experimental de η resultó 1.10. Bajo estas condiciones $T_c—T_s$ aumentó a 219 — 118 = 101 °C.

EFECTO DEL TRANSPORTE INTERNO SOBRE LA SELECTIVIDAD Y EL ENVENENAMIENTO

En muchos sistemas catalíticos se verifican reacciones múltiples, por lo que la selectividad resulta un factor importante. En la Sec. 2-11 se evaluaron las selectividades de punto y totales, para sistemas homogéneos bien mezclados de reacciones paralelas y consecutivas. En la Sec. 10-5 vimos que las resistencias a la difusión externa y a

[80] J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966).
[81] S. Otani y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 5, 332 (1966).
[82] R. A. Cunningham, J. J. Carberry y J. M. Smith, *AIChE J.*, 11. 636 (1965).
[83] C. D. Prater, *Chem. Eng. Sci.*, 8,284 (1958), según se analiza en C. N. Satterfield y T. K. Sherwood "The Role of Diffusion in Catalysis", Pág. 90. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.

la transferencia de calor afectan a la selectividad. Estudiaremos ahora la influencia de las resistencias intragranulares sobre la selectividad. Los sistemas con cinética de primer orden en condiciones isotérmicas se discuten analíticamente en la Sec. 11-13 para reacciones paralelas y consecutivas. Los resultados para otro tipo de cinética, o para condiciones no isotérmicas, pueden desarrollarse de manera similar, pero requieren una solución numérica.[84]

11-13 Selectividad para catalizadores porosos

La selectividad para una cierta posición en un reactor catalítico fluido-sólido es igual al cociente de las velocidades totales en dicho punto. Para un conjunto de reacciones paralelas, se puede describir fácilmente el efecto combinado de las resistencias interna y externa a la difusión. Esto es lo primero que haremos, para considerar después la forma en que la resistencia interna afecta a la selectividad con otras secuencias de reacciones.

Considérense dos reacciones paralelas en la siguiente forma independiente

$$1.\quad A \xrightarrow{k_1} B + C \qquad \text{(deseada)}$$

$$2.\quad R \xrightarrow{k_2} S + W$$

donde $k_1 > k_2$.

Este sistema puede representar la deshidrogenación de una alimentación mezclada de propano y n-butano, donde el catalizador deseado sea selectivo para la deshidrogenación de n-butano. Supóngase que la temperatura es constante y que las resistencias interna y externa a la difusión afectan a la velocidad. En estado estable, la velocidad (para el granulo, expresada por unidad de masa de catalizador) puede escribirse en términos de la Ec. (10-1) o de la (11-44),

$$\mathbf{r}_P = k_m a_m (C_b - C_s) \tag{11-84}$$

o

$$\mathbf{r}_P = \eta k_1 C_s \tag{11-85}$$

donde a_m es el área externa para la transferencia de masa por unidad de masa de catalizador. La concentración superficial puede eliminarse combinando las Ecs. (11-84) y (11-85) en la siguiente forma

$$\mathbf{r}_P = \frac{1}{1/k_m a_m + 1/\eta k_1} C_b \tag{11-86}$$

[84] G. Roberts y C. N. Satterfield [*Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 4,288 (1965)] y J. Hutchings y J. J. Carberry [*AIChE.*, J. 12, 20 (1966)], han evaluado la selectividad con una cinética de Langmuir-Hinshelwood, correspondiente a la forma de las Ecs. (9-21) y (9-27), para condiciones isotérmicas.

Esta expresión es equivalente a la Ec. (B) desarrollada en el Ej. 11-8 y expresa el efecto combinado de las resistencias interna y externa al transporte de masa. Nótese que la reducción de velocidad causada por la difusión interna (por medio de η) se combina con la constante de velocidad k para la etapa química, mientras que el efecto externo es independiente. Si la resistencia externa es despreciable, entonces $k_m a_m \gg \eta k_1$. Cuando el transporte interno es insignificante, entonces $\eta \rightarrow 1$. Si se satisfacen ambas condiciones, la velocidad queda determinada únicamente por la etapa química; esto es, la Ec. (11-85) se reduce a $\mathbf{r}_P = k_1 C_b$.

Para reacciones paralelas, la selectividad del producto B con respecto al S para un gránulo en el reactor, se obtiene aplicando la Ec. (11-86) a estas dos reacciones; de esta forma, la selectividad del gránulo, S_P, es

$$S_P = \frac{(\mathbf{r}_P)_1}{(\mathbf{r}_P)_2} = \frac{[1/(k_m)_R a_m + 1/\eta_2 k_2](C_A)_b}{[1/(k_m)_A a_m + 1/\eta_1 k_1](C_R)_b} \tag{11-87}$$

Si no existieran resistencias interna o externa, la selectividad del gránulo sería

$$S_P = \frac{k_1 (C_A)_b}{k_2 (C_R)_b} \tag{11-88}$$

Puesto que $(k_m)_R$ y $(k_m)_A$ no diferirían apreciablemente, la comparación de las Ecs. (11-87) y (11-88) muestra que la resistencia a la difusión externa reduce la selectividad. Esta es la misma conclusión que se obtuvo en la Sec. 10-5 para reacciones paralelas independientes [véase la Ec. (1 1-29c)]. Para evaluar cualitativamente el efecto de la difusión interna, nótese que k_1 es supuestamente mayor que k_2 (B es el producto deseado). Puesto que @-aumenta y, por consiguiente, η disminuye a medida que k aumenta (véase la Fig. 1 1-8), η_1 será menor que η_2. Entonces, la Ec. (11-87) indica que la difusión interna también disminuye la selectividad.

La Ec. (11-86) muestra que el efecto externo sobre la velocidad siempre puede tratarse como una resistencia separada y aditiva. Por tanto, de aquí en adelante centraremos nuestra atención en los efectos internos, usando la Ec. (11-85) para la velocidad total, y considerando que las concentraciones globales y superficiales son iguales. El problema interno puede expresarse analíticamente si nos limitamos a analizar el caso externo de una alta resistencia intragranular caracterizada por $\Phi_s \geq 5$ ($\eta \leq 0.2$), para lo cual resulta válida la Ec. (11-54). Entonces, la Ec. (11-85) se transforma en

$$\mathbf{r}_P = \frac{1}{\Phi_s} k_1 C_b = \frac{3}{r_s} \frac{k_1 D_e}{\rho_P} C_b \tag{11-89}$$

Si se aplica la Ec. (11-89) a las reacciones paralelas consideradas, la selectividad es,

$$S_P = \frac{(\mathbf{r}_P)_1}{(\mathbf{r}_P)_2} = \frac{\sqrt{k_1 (D_A)_e}(C_A)_b}{\sqrt{k_2 (D_R)_e}(C_R)_b} \tag{11-90}$$

Despreciando las diferencias de difusividad de *A* y *R* se obtiene

$$S_P = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2} \frac{(C_A)_b}{(C_R)_b} \tag{11-91}$$

Comparando las Ecs. (11-88) y (11-91), se ve que el efecto de una *fuerte* resistencia a la difusión intragranular consiste en que la selectividad disminuye a la raíz cuadrada de su valor intrínseco.

Wheeler[85] caracterizó las reacciones *paralelas independientes* $A \rightarrow B$ y $R \rightarrow S$ como de *selectividad tipo I*. La *selectividad tipo II* se refiere a reacciones *paralelas* de la siguiente forma:

$$1.\quad A \xrightarrow{k_1} B$$

$$2.\quad A \xrightarrow{k_2} C$$

Un ejemplo sería la deshidratación de etanol a etileno y la deshidrogenación de éste a acetaldehído. Si ambas reacciones son de primer orden e irreversibles, la selectividad no se ve afectada por el transporte interno de masa; la relación de las velocidades de las reacciones 1 y 2 es k_1/k_2 en cualquier posición dentro del gránulo. Esta misma conclusión es aplicable al transporte externo [Sec. 10-5, Ec. (10-29)]. La Ec. (11-89) no se puede aplicar separadamente a las dos reacciones, debido al reactante común *A*. El desarrollo de la función del factor de efectividad requeriría escribir una ecuación diferencial análoga a la Ec. (11-45) para el consumo *total* de *A* en ambas reacciones. Por consiguiente, el valor de *k* en la Ec. (11-89) sería $k_1 + k_2$ y el $\mathbf{r}_P$ sería $(\mathbf{r}_P)_1 + (\mathbf{r}_P)_2$. Este desarrollo no aclararía el problema de la selectividad.

Si las cinéticas de las dos reacciones son diferentes, la difusión afecta a la selectividad. Supóngase que la reacción 2 es de segundo orden con respecto a *A*, y que la reacción 1 es de primer orden. La disminución de concentración de *A* debida a la resistencia a la difusión, reduciría la velocidad de la reacción 2 en mayor grado que la de la reacción 1. Para este caso, la selectividad de *B* mejorará por la resistencia a la difusión.

La *selectividad tipo* ZZI se aplica a reacciones sucesivas con la siguiente forma:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_3} D$$

donde *B* es el producto deseado. Entre los ejemplos típicos podemos citar las oxidaciones y las hidrogenaciones sucesivas y otras secuencias, tal como la deshidrogenación de butileno a butadieno, seguida de una polimerización del butadieno formado. En el Cap. 2 se desarrolló la Ec. (2-87) para la selectividad intrínseca de *B* con res-

[85] El tratamiento que se considera en esta sección se basa en parte al desarrollado por A. Wheeler en W. G. Frankenburg. V. I. Komarewsky y E. K. Rideal (Ed.), "Advances in Catalysis", Vol. III, Pág. 313, Academic Press. Inc., New York, 1951; y P. P. Weisz y C. D. Prater en "Advances in Catalysis", Vol. VII, Academic Pfess, Inc. New York, 1954.

pecto a A,[86] esto es, la selectividad de punto determinada por las cinéticas de las reacciones.

$$S = \frac{\text{velocidad neta de formación de } B}{\text{velocidad neta de desaparición de } A} = \frac{dC_B}{-dC_A} = 1 - \frac{k_3}{k_1}\frac{C_B}{C_A} \qquad (11\text{-}92)$$

La Ec. (11-92) también es aplicable para la totalidad del granulo catalítico cuando la resistencia a la difusión es despreciable. Además, nos da la selectividad en cualquier posición dentro del gránulo. A medida que cambie C_B/C_A, la selectividad variará con la posición del gránulo. La resistencia a la difusión hace que C_A disminuya al ir desde la superficie externa hacia el centro del gránulo. Puesto que B se forma en el interior del granulo y se debe. difundir hacia el exterior para incorporarse a la corriente global, C_B aumenta hacia el centro del gránulo. La Ec. (11-92) muestra cualitativamente que estas variaciones de C_A y C_B actúan ambas reduciendo la selectividad global o granular de B.

También se puede obtener una interpretación cuantitativa. Para reacciones de primer orden, la variación de C_A con la posición radial en un gránulo esférico, está dada por la Ec. (11-49). El perfil de concentraciones para B puede obtenerse en forma similar, escribiendo un balance de masa diferencial para esta especie. La expresión será igual a la Ec. (1 1-45), excepto que el término de la derecha debe representar la desaparición *neta* de B; esto es, tiene que tomar en cuenta la conversión de B a D y la producción de B a partir de A. Wheeler[87] resolvió esta ecuación diferencial para obtener $C_B = f(r)$. La solución combinada con la Ec. (11-49) para C_A, puede usarse para obtener la selectividad de B con respecto a A en función de la posición radial. La integración a lo largo del radio nos da la selectividad para la totalidad del gránulo. Para una resistencia a la difusión alta ($\eta \leq 0.2$) y difusividades efectivas iguales, el resultado es

$$S_P = \frac{(\mathbf{r}_P)_B}{-(\mathbf{r}_P)_A} = \frac{(k_1/k_3)^{1/2}}{1 + (k_1/k_3)^{1/2}} - \left(\frac{k_3}{k_1}\right)^{1/2} \frac{(C_B)_b}{(C_A)_b} \qquad (11\text{-}93)$$

La comparación de las Ecs. (11-92) y (11-93) demuestra que la selectividad se reduce significativamente cuando las resistencias a la difusión son altas. La magnitud de esta reducción depende de $(C_B/C_A)_b$, que, cuando se desprecia la resistencia a la difusión externa, es igual a C_B/C_A para cualquier posición en el reactor. En la entrada al ***reactor,*** $(C_B/C_A)_b$ es un mínimo. Si no hay B presente en la alimentación, en este punto $C_B = 0$. De la Ec. (ll-92), la selectividad es 1.0. La Ec. (11-93) muestra que una fuerte resistencia a la difusión reduce esto a

$$S_P = \frac{(k_1/k_3)^{1/2}}{1 + (k_1/k_3)^{1/2}} \qquad (11\text{-}94)$$

---

[86] En la Sec. 10-5 se analizaron las mismas reacciones sucesivas. En dicho caso, se consideró la selectividad de B con respecto al producto final D, en lugar de la selectividad con respecto a la desaparición total del reactante A.

[87] A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky y E. K. Rideal (Eds.), "Advances in Catalysis", Vol. 111, Academic Press, Inc., New York, 1951.

La reducción es más severa para valores bajos de k_1/k_3.

Supóngase que en la serie de reacciones $A \to B \to C$, la selectividad del gránulo con respecto a B es baja y que la resistencia a la difusión es significativa. La selectividad puede mejorarse preparando el catalizador con poros más grandes o reduciendo el tamaño del gránulo. Sin embargo, solamente serían efectivos si aumentaran η de un valor bajo a casi la unidad. Serían en cambio totalmente inefectivos si η permaneciera ≤ 0.2, pues la Ec. (11-93) es válida para todos los valores de η inferiores a 0.2. El primer cambio probablemente reduciría la capacidad de una masa o volumen fijo de catalizador, pues la superficie de poros disponible para la reacción disminuiría a medida que aumentara el radio de los poros. El segundo cambio aumentaría la caída de presión en un reactor de lecho fijo.

Ejemplo 11-13. En un reactor de polimerización se alimenta una corriente de etileno. El catalizador se puede envenenar con acetileno. El etileno se prepara por deshidrogenación catalítica del etano. Por tanto, es importante que el catalizador de deshidrogenación sea selectivo para producir C_2H_6 en vez de C_2H_4. Las reacciones de primer orden son

$$\underset{(A)}{C_2H_6} \xrightarrow{k_1} \underset{(B)}{C_2H_4} \xrightarrow{k_3} \underset{(D)}{C_2H_2}$$

Considérese que, para un determinado catalizador, $k_1/k_3 = 16$. Se sospecha que la difusión intragranular retarda fuertemente ambas deshidrogenaciones. Estime la mejora potencial de selectividad al eliminar la resistencia a la difusión. Haga la estimación para una relación de concentraciones $(C_B/C_A)_b = 1.0$. Desprecie las diferencias de D_e entre el etano y el etileno.

SOLUCIÓN: La Ec. (11-93) es aplicable a la situación de ***difusión limitada.*** La selectividad de los gránulos para la formación de etileno con respecto a la desaparición de etano es

$$S_P = \frac{16^{1/2}}{1 + 16^{1/2}} - \frac{1}{16^{1/2}}(1) = 0.55$$

Si se elimina la resistencia a la difusión, la Ec. (11-92) nos da la selectividad de punto así como la de los gránulos.

$$S_P = 1 - \tfrac{1}{16}(1) = 0.94$$

Estas selectividades nos dan la relación de las velocidades de formación de etileno y de la desaparición total de etano (etileno más acetileno). Si empezamos con C_2H_6 puro, un balance de masa requiere que la velocidad de formación de acetileno con respecto a la desaparición de etano sea $1\text{-}S_p$. Por tanto, la eliminación de la resistencia a la difusión reduce la velocidad de formación del C_2H_2 indeseable de 0.45 a 0.06.

La discusión se ha limitado a las selectividades existentes en una posición o conversión (conjunto de conversiones) en un reactor. Wheeler ha ampliado este desarrollo para mostrar las selectividades acumulativas que existirían a cualquier nivel de conversión en el efluente del reactor.

Hemos visto que cuando hay gradientes de temperatura intragranulares, la velocidad por gránulo (o η) no puede expresarse en forma analítica. Por tanto, las selectividades para condiciones no isotérmicas tienen que evaluarse numéricamente. Existen ejemplos para diversas formas de ecuaciones de velocidad.**

11-14 Velocidades para catalizadores porosos envenenados

Tal como se mencionó en el Cap. 8, las velocidades de las reacciones catalíticas fluido-sólido suelen reducirse por envenenamiento. Es importante la forma en que la disminución de velocidad varía con la proporción de superficie catalítica que se ha envenenado. Los datos experimentales muestran que la velocidad puede reducirse en proporción lineal con respecto a la fracción de superficie envenenada, o más rápidamente aún. El segundo tipo de comportamiento puede ser causado por una adsorción selectiva de la sustancia envenenadora en los centros catalíticos activos para la reacción principal. Dicha adsorción en una parte relativamente pequefia del catalizador total causaría una reducción considerable de la velocidad. Otra de las posibles explicaciones depende de que la reacción se verifique en la parte externa del gránulo catalítico (factor de efectividad bajo) y el veneno se adsorba también primordialmente en esta región. Bajo estas circunstancias, una parte relativamente pequefia de la superficie exterior quedará desactivada por el veneno, pero esta pequefia parte es donde se verifica la reacción principal.

Tal como ha sido demostrado por Wheeler,[89] la interacción de la difusión intragranular con las velocidades de la reacción principal y la de envenenamiento, puede conducir a diferentes relaciones entre la actividad y el grado de envenenamiento. Discutiremos algunas de estas relaciones como ilustración del efecto de la transferencia intragranular de masa sobre la velocidad de reacciones catalíticas. Se supone que la actividad de la superficie catalítica no envenenada es igual en todo el gránulo, y que la reacción principal es de primer orden.

Esta discusión será para envenenamiento *paralelo* e independiente, tal como el que provoca la deposición de cualquier impureza de la corriente de alimentación. El envenenamiento también puede presentarse a causa de una secuencia de reacciones ***sucesivas.*** De esta manera, el producto deseado puede ser un intermediario, pero la reacción prosigue hasta los productos finales que se depositan en los centros catalíticos. Algunos ejemplos son el envenenamiento por deposición de carbón en los procesos de refinerías (por ejemplo, cracking) y petroquímicos (por ejemplo, deshidrogenación, etc.). Existen tratamientos y resúmenes cuantitativos[90] para la

[88] John Beeck, *AIChE J.*, 7, 337 (1961); John Hutchings y J. J. Carberry, *AIChE J.*, 12, 20 (1966).
[89] A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky y E. K. Rideal (Ed.), "Advances in Catalysis", Vol. III, Pág. 307, Academic Press, Inc., New York, 1951.
[90] Shinobu Masamume y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 384 (1966).

disminución de la velocidad debida a procesos de envenenamiento sucesivos (en serie). Además, el tratamiento de esta sección se centrar8 en los extremos de distribución uniforme del veneno, o bien, un envenenamiento en la boca de los poros, ambos en condiciones isotérmicas. Existen[91] ejemplos de análisis más generales que incluyen las regiones situadas entre estos extremos. También se ha investigado[92,93] el envenenamiento no isotérmico.

Distribución uniforme del veneno. Supóngase que la velocidad del proceso de adsorción (o de reacción) que envenena a los centros catalíticos, es lenta con respecto a la difusión intragranular. Entonces, la superficie se desactivará uniformemente en todo el gránulo. Si α es la fracción de superficie que se envenena, la constante de velocidad de la reacción *principal* será $k_1(1-\alpha)$. La velocidad por gránulo, de acuerdo con la Ec. (11-44), es

$$\mathbf{r}_P = \eta k_1(1-\alpha)C_s \tag{11-95}$$

Considérese primero el caso para el que la resistencia a la difusión de la reacción principal también es pequeña; esto es, para una reacción principal lenta. Entonces $\eta \to 1$ y la Ec. (11-95) muestra que la velocidad se reduce linealmente con $\alpha(F = 1 - \alpha)$. En el extremo de una resistencia intragranular considerable $(\Phi_s > 5)$, $\eta = 1/\Phi_s$, y la Ec. (11-95) se transforma en

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_P &= \frac{3}{r_s}\sqrt{\frac{D_e}{k_1(1-\alpha)\rho_P}}\,k_1(1-\alpha)C_s \\ &= \frac{3}{r_s}\sqrt{\frac{D_e}{\rho_P}k_1(1-\alpha)}\,C_s\end{aligned} \tag{11-96}$$

Por consiguiente, el efecto de envenenamiento es proporcional a $\sqrt{1-\alpha}$; esto es, es menor que una relación lineal. Esta situación, que corresponde a una reacción de envenenamiento lenta y a una reacción principal rápida (un valor alto de C), fue llamada por Wheeler *envenenamiento antiselectivo.*

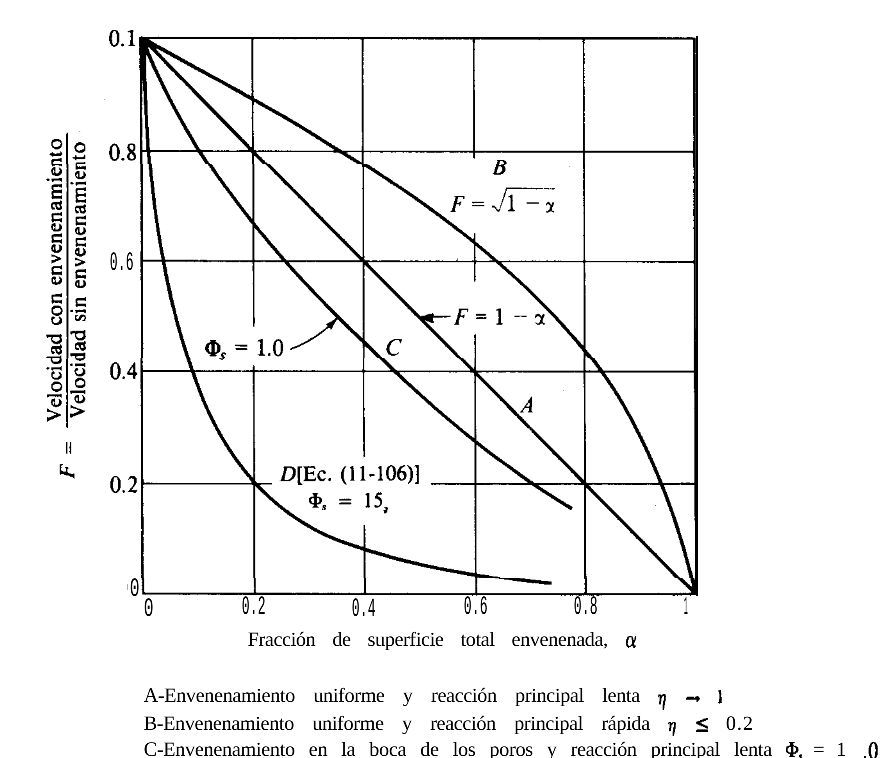
En la Fig. 11-14 se muestran los dos casos extremos mediante las curvas A y B, donde se grafica la relación F de las velocidades con y sin envenenamiento, en función de α. Nótese que la relación es el cociente de la Ec. (11-95) para cualquier valor de α y para $\alpha = 0$. De esta forma, para la curva B, en base a la Ec. (11-96),

$$F = \frac{(3/r_s)\sqrt{D_e k_1(1-\alpha)/\rho_P}\,C_s}{(3/r_s)\sqrt{D_e k_1/\rho_P}\,C_s} = \sqrt{1-\alpha} \tag{11-97}$$

Para casos intermedios de resistencia a la difusión de la reacción principal, las curvas quedarían entre A y B en la figura.

---

[91] J. B. Butt, "Catalyst Deactivation", *Adv. Chem. Ser.,* Vol. 109, Pág. 259 (1972).
[92] M. Sagara, S. Masamume y J. M. Smith, *AIChE J.,* **13, 1226 (1967).**
[93] E. K. T. Kam y Ronald Hughes, *AIChE J., 25, 359 (1979).*



A-Envenenamiento uniforme y reacción principal lenta $\eta \rightarrow 1$
B-Envenenamiento uniforme y reacción principal rápida $\eta \leq 0.2$
C-Envenenamiento en la boca de los poros y reacción principal lenta $\Phi_s = 1.0$
D-Envenenamiento en la boca de los poros y reacción principal rápida $\Phi_s = 15$

Fig. 11-14 Difusión y envenenamiento intragranular en reacciones catalíticas.

Envenenamiento en la boca de los poros (o por capas). Si la adsorción (o la reacción) que causa el envenenamiento es muy rápida, la parte externa del gránulo catalítico quedará completamente desactivada, mientras que la zona central retiene su actividad sin envenenarse. Un ejemplo es el envenenamiento con azufre de un catalizador de platino sobre Al_2O_3, donde las moléculas que contienen azufre solamente se difunden a distancias cortas en el interior del gránulo, antes de quedar adsorbidas en la superficie del platino. En este tipo de envenenamiento habrá una capa de catalizador envenenado en la superficie externa, que comenzará a crecer y continuará aumentando de espesor con el tiempo,[94] hasta que el gránulo quede desactivado. Durante este proceso, el límite entre el catalizador desactivado y la porción activada permanecerá bien definido. Este tipo de envenenamiento, que recibe el nombre de ***modelo de capas progresivas,*** se discutir8 con más detalle en el Cap. 14 con relación a las reacciones no catalíticas.

El efecto del envenenamiento en la boca de los poros puede obtenerse estableciendo una igualdad entre la velocidad de difusión a través de la capa externa desactiva-

[94] Por ejemplo, supóngase que el veneno entra en contacto con el gránulo catalítico, en forma de un contaminante en la corriente reaccionante que fluye de manera uniforme en el reactor. Entonces, la cantidad de veneno disponible es directamente proporcional al tiempo.

da, y la velocidad de reacción en la parte interna y activa del gránulo. La Fig. 1 1-l 5 muestra un gránulo catalítico esférico en un *momento* en el que el radio de la porción central no envenenada es r_c, que corresponde a un espesor de catalizador completamente envenenado igual a $r_s - r_c$. Considérese una reacción de primer orden donde la concentración de reactante en la superficie externa es C_s. La velocidad de difusión en el granulo será

$$r = D_e 4\pi r^2 \frac{dC}{dr} \tag{11-98}$$

Esta ecuación es aplicable entre r_s y r_c. Integrando[95] para expresar la velocidad en términos de las concentraciones C_s y C_c (a $r = r_c$) se obtiene

$$\mathbf{r} = \frac{4\pi D_e r_s r_c}{r_s - r_c}(C_s - C_c) \tag{11-99}$$

Esta velocidad es igual a la velocidad de reacción en la zona central, o

$$r = \frac{4\pi D_e r_s r_c}{r_s - r_c}(C_s - C_c) = m_P \eta k_1 C_c \tag{11-100}$$

donde m_p es la masa de la parte central activa del gránulo. La Ec. (11-100) puede resolverse para C_c e insertar el resultado en la Ec. (11-99). Tomando $m_p = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_P$ y dividiendo entre $\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_P$ y así obtener la velocidad para todo el gránulo, pero en base a una unidad de masa,

$$\mathbf{r}_P = \frac{r}{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_P} = \frac{k_1 C_s}{r_s^3/\eta r_c^3 + (k_1 \rho_P r_s^2/3D_e)[(r_s - r_c)/r_c]} \tag{11-101}$$

La fracción sin envenenar de la superficie total es

$$1 - \alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_P S_g}{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_P S_g} = \frac{r_c^3}{r_s^3} \tag{11-102}$$

Usando esta relación para r_c/r_s en la Ec. (11-101), la velocidad en términos de α se transforma en

$$\mathbf{r}_P = \frac{k_1 C_s}{1/\eta(1-\alpha) + 3\Phi_s^2[1-(1-\alpha)^{1/3}]/(1-\alpha)^{1/3}} \tag{11-103}$$

donde se ha empleado la Ec. (11-50) para introducir Φ_s. Si no hay envenenamiento, entonces $\alpha = 0$, y la Ec. (11-103) se reduce a $\mathbf{r}_P = \eta k_1 C_s$, [esto es, a la Ec. (11-44)]. Por consiguiente, la relación de las velocidades con y sin envenenamiento es

[95] Se supone aquí que el espesor de la capa envenenada no cambia con el tiempo requerido para la difusión, Entonces, $\mathbf{r}$ puede considerarse constante durante este corto intervalo de tiempo. En el Cap. 4 se discute este tipo de estado pseudo-estable.

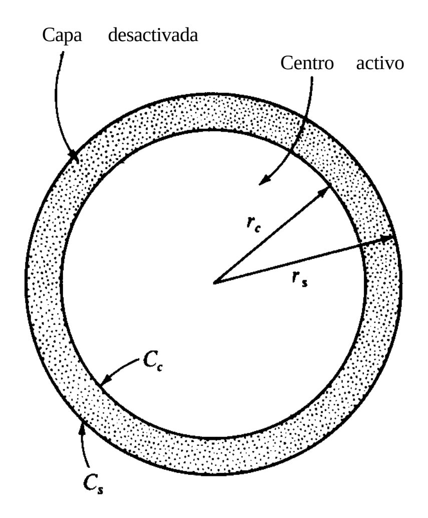


Fig. ll-15 Modelo de capas del envenenamiento de un catalizador.

$$F = \frac{1}{1/(1-\alpha) + 3\eta(\Phi_s)^2[1-(1-\alpha)^{1/3}]/(1-\alpha)^{1/3}} \qquad (11\text{-}104)$$

Considérense nuevamente los dos casos extremos de la reacción principal. Si la velocidad intrínseca es muy lenta, la resistencia a la difución en la parte central o activa del catalizador sera despreciable y $\eta \rightarrow 1$. Con estas condiciones, Φ_s también será baja, pero no tan pequeña como sería de esperarse. Esto se debe a que η es una función de $\Phi_c = (r_c/3)\sqrt{k_1\rho_P/D_e}$ y, por tanto, de α y no de Φ_s. El segundo término en el denominador de la Ec. (1 1-104), que es positivo, tiende a reducir *F*. Cuando este término es insignificante, $F = 1 - \alpha$. Esto está representado por la curva *A* de la Fig. 11-14. Para estas condiciones de $\eta \rightarrow 1$, Φ_s será del orden de 1 .O y $\Phi_c = 1/3$. Entonces, el segundo término en el denominador es pequeño, y *F* no es mucho menor que el valor que nos da la curva *A*. La curva C de la figura corresponde a estas condiciones.

Para la situación opuesta de una reacción principal muy rápida ($\Phi_c > 5$), el factor de efectividad está dado por una expresión similar a la Ec. (11-54). Sin embargo, se escribe para el centro activo, por lo que

$$\eta = \frac{1}{\Phi_c} = \frac{r_s}{r_c}\frac{1}{\Phi_s} = \frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}}\frac{1}{\Phi_s} \qquad (11\text{-}105)$$

Entonces, la Ec. (11-104) se transforma en

$$F = \frac{1}{1/(1-\alpha) + 3\Phi_s[1-(1-\alpha)^{1/3}]/(1-\alpha)^{2/3}} \qquad (11\text{-}106)$$

Para $\Phi_c \geq 5$, Φ_s será mayor aún. Para $r_c/r_s = 1/3$, $\Phi_s \geq 15$. La curva D de la Fig. 11-14 es una gráfica de la Ec. (11-106) con $\Phi_s = 15$. En este caso se observa una drástica caída de la actividad. Físicamente, la situación corresponde a una alta resistencia a la difusión o a una reacción principal rápida. Las moléculas reaccionantes no pueden penetrar profundamente en la parte activa del catalizador antes de que se verifique la reacción. De esta forma, tanto la reacción de envenenamiento como la principal, tratan de verificarse en la misma superficie (la externa). La velocidad disminuye dramlicamente a medida que se envenena la superficie exterior.

Nuestra discusión ha expresado el efecto del envenenamiento (F) en términos de la fracción, α, de la superficie catalítica envenenada. Un problema práctico mas importante es quizá la forma en que F varía con el tiempo. Para obtener esta información se requiere la relación entre α y el tiempo. Para el envenenamiento de la *boca de losporos,* esto significa determinar la relación entre (r_c/r_s) y t para el modelo de capas. Estos problemas son idénticos a los que se estudian en el Cap. 14 para las reacciones gas-sólido no catalíticas, donde un producto de la reacción también es un sólido. En la Sec. 14-3 se desarrollan relaciones cuantitativas entre (r_c/r_s) y t, basadas en el modelo de capas. Para una *distribución uniforme del veneno,* la relación entre α y el tiempo no involucra a la difusión intragranular de la reacción de envenenamiento, sino solamente su cinética intrínseca. Un ejemplo simple del tipo de ecuación que se tiene que resolver es

$$\frac{dn}{dt} = k_p C_p(1 - \alpha) \tag{11-107}$$

donde n y C_p son las concentraciones adsorbida y en la fase fluida del veneno. En esta expresión, se supone que la velocidad de deposición del veneno es de primer orden con respecto a C_p y en la fracción, $1 - \alpha$, de superficie no envenenada. Si se supone una adsorción monomolecular, n es proporcional a α; esto es, $\alpha = n/n_0$, donde n_0 *es* la concentración adsorbida correspondiente a una desactivación total (una capa monomolecular de veneno depositado). Entonces, la Ec. (11-107) puede escribirse como

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_p/n_0)C_p(1 - \alpha) \tag{11-108}$$

La integración de esta expresión nos da la relación requerida entre α y t. Puede combinarse con las curvas A o B de la Fig. ll-14 para determinar cómo varía F con el tiempo (véase el Prob. 11-16).

Conviene mencionar nuevamente que esta discusión ha estado limitada al *envenenamiento paralelo e independiente* causado, por ejemplo, por la deposición de una impureza en la corriente reaccionante. Para un *envenenamiento en serie,* las ecuaciones que relacionan a F y α y α y t están acopladas. Se transforman en ecuaciones diferenciales parciales y su resolución simultánea resulta más compleja[96] cuando existe difusión intragranular (véase en el Prob. 11-17 un caso simple especial).

[96] Para un análisis más completo de los efectos del envenenamiento tanto paralelo como en serie, véase Shinobu Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 384 (1966).

PROBLEMAS

11-1. Supóngase un poro cilíndrico de 30 Å y una mezcla de H_2 y C-J-&. ¿A qué presión tendria la difusividad global de la mezcla un valor igual al de la difusividad de Knudsen para el H_2? La temperatura es 100 "C.

11-2. Considérese el mismo sistema hidrógeno-etano a 10 atm de presión y 100 °C. ¿Cuál sería el radio de poros para el cual las difusividades global'y de Knudsen del H_2 resultaran iguales? Señale la posición de una curva para valores iguales de difusividades global y de Knudsen en coordenadas de radio de poros y presión. Indique las regiones de la figura en las que dominarian la difusividad de Knudsen y la difusividad global.

11-3. En un aparato como el que se muestra en la Fig. 1 l-l se efectúan experimentos de difusión a presión constante con el sistema binario H_2-N_2. En una corrida, la velocidad de difusión de nitrógeno a través del granulo poroso fue de 0.49 x 10^{-5} mol g/s. ¿Cuál sería la velocidad de retrodifusión del hidrógeno?

11-4. Rao y Smith[97] midieron velocidades de difusión para el sistema Hz-N, en una tableta cilíndrica de Vycor (vidrio poroso) de 0.25 plg de largo y 0.56 plg de diámetro a 25 °C y 1 atm de presión. Se usó un aparato a presión constante como el que se muestra en la Fig. 1 l-l. El Vycor tenía un radio medio de poros de 45 Å , por lo que la difusión se verificaba por medio del mecanismo de Knudsen. Las velocidades de difusión eran pequeñas con respecto a las velocidades de flujo de los gases puros en cualquiera de las dos caras del cilindro. La velocidad promedio de difusión del hidrógeno para varias corridas fue de 0.44 cm^3/min (25 °C, 1 atm). La porosidad del Vycor era de 0.304.

(*a*) Calcule la difusividad efectiva D_e del hidrógeno en la tableta de catalizador. (b) Calcule la tortuosidad usando el modelo de poros paralelos. (c) Prediga la velocidad de retrodifusión del nitrógeno.

11-5. La Fig. ll .2 muestra un método dinámico para medir la difusividad efectiva en un granulo catalítico. La Ec. (11-21) relaciona D_e con el primer momento μ_1 del pico de respuesta medido por el detector. Esta expresión puede usarse cuando la velocidad volumétrica de flujo Q_L en la cámara del lado inferior del gránulo (Fig. 11-2) es muy alta.

(*a*) Obtenga una relación entre D_e, μ_1, la longitud del gránulo (Δr), la porosidad del granulo, E_p y Q_L cuando Q_L no es especialmente alta.

(*b*) Demuestre que la ecuación obtenida en (*a*) se reduce a la Ec. (11-21) cuando $Q_L \to \infty$.

Notas:

1. Desprecie la acumulación del componente que se difunde en el volumen pequeño de la cámara inferior.
2. Suponga que la turbulencia en la cámara inferior es tal, que existe una resistencia insignificante a la transferencia de masa entre la cara inferior del gránulo catalítico y el gas de la cámara inferior.
3. Suponga que la composición del gas en toda la extensión de la cámara inferior es uniforme en cualquier instante.

11-6. Rao y Smith[98] estudiaron también la reacción reversible de primer orden (a presión constante).

$$o\text{-}H_2 \rightleftharpoons p\text{-}H_2$$

[97] M. R. Rao y J. M. Smith, *AIChE J.*, 10, 293 (1964).

[98] Loc. cit.

a -1% °C y 1 atm de presión, usando un catalizador de Ni0 sobre Vycor. Para las partículas de Ni0 sobre Vycor con un diámetro promedio de 58μ, las mediciones de velocidad dieron una velocidad de $\mathbf{r}_p/(y_s - y_{eq})_{O-H_2}$ = 5.29 x 10^{-5} mol g/(s)(g de catalizador). Para *gránulos cilíndricos* de Ni0 sobre Vycor de ⅛ plg de longitud y ½ plg de diámetro, $\mathbf{r}_p/(y_s - y_{eq})_{O-H_2}$ = 2.18 x 10^{-5}. Las tabletas cilíndricas tenían una de las caras recubiertas para impedir la difusión en dicha cara, por lo que el hidrógeno sólo podía penetrar por la otra cara del cilindro, tal como se ilustra en la Fig. 11-10. La densidad de la tableta era de 1.46 g/cm³.

(*a*) A partir de los datos experimentales de velocidad, evalúe el factor de efectividad de la tableta. (b) Usando el modelo de poros en desorden para estimar D_e, prediga un factor de efectividad para compararlo con la respuesta de la parte (*a*). EJ Vycor sólo tiene microporos ($\bar{a}_\mu$ = 45 Å) y la porosidad de la tableta era ϵ_μ = 0.304.

11-7. Cunningham y cols.[99] midieron velocidades totales para la hidrogenación de etileno con catalizadores de cobre-óxido de magnesio de dos tipos: partículas de 100 mallas de tamaño y gránulos esféricos de 0.5 plg con tres diferentes densidades. Las diferencias de temperatura y concentración externa eran despreciables. Los datos de velocidad a aproximadamente las mismas concentraciones superficiales de etileno e hidrógeno en la superficie externa de las partículas y de los gránulos se muestran en la siguiente tabla:

	Velocidad, **r**, moles g(s)(g catalizador)			
		Gránulos		
t_s, °C	Partículas	ρ_P = 0.12	ρ_P = 0.95	ρ_P = 1.18
124	1.45 x 10^{-5}	6.8 x 10^{-6}	4.3 x 10^{-6}	2.2 x 10^{-6}
112	6.8 x 10^{-6}	6.7 x 10^{-6}	4.2 x 10^{-6}	2.1 x 10^{-6}
97	2.9 x 10^{-6}	6.4 x 10^{-6}	4.0 x 10^{-6}	2.0 x 10^{-6}
84	1.2 x 10^{-6}	6.0 x 10^{-6}	3.7 x 10^{-6}	1.9 x 10^{-6}
72	. . .	5.5 x 10^{-6}	3.4 x 10^{-6}	1.7 x 10^{-6}
50	. . . . .	4.3 x 10^{-6}	2.6 x 10^{-6}	1.3 x 10^{-6}

(a) A partir de gráficas de Arrhenius de estos datos, ¿cuál es la energía de activación real de las etapas químicas en los centros catalíticos? (b) Calcule los factores de efectividad para las partículas de cada densidad y todas las temperaturas de la lista. (c) Explique por qué algunos factores de efectividad son mayores que la unidad y por qué otros son menores. (*d*) ¿A qué se debe que la velocidad y el factor de efectividad aumenten al disminuir la densidad del gránulo? (e) Sugiera razones que expliquen las muy bajas energías de activación aparentes que indican los datos de los gránulos. Nótese que incluso para el efecto máximo de los gradientes intragranulares, la energía de activación aparente todavía sería la mitad del valor verdadero.

11-8. Wheeler[100] ha resumido los trabajos sobre la difusión interna en el cracking catalítico del gasoil. A 500 "C, los datos de velocidad para operaciones de lecho fijo con partículas catalíticas relativamente grandes (⅛ plg) y de reactores de lecho fluidizado (tamaño de partícula muy bajo) son aproximadamente iguales. Esto sugiere que el factor de efectividad para las partículas grandes es alto. Confirme lo anterior estimando η para el catalizador de ⅛

[99] R. A. Cunningham, J. J. Carberry y J. M. Smith *AIChE J.*, 11, 636 (1965).
[100] A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky y E. K. Rideal (Ed.). "Advances in Catalysis", Vol. III, Págs. 250-326, Academic Press, Inc., New York, 1950.

plg, a un radio medio de poros de 30 Å, un diámetro (partículas esféricas) de 0.31 cm y un volumen de poros de 0.35 cm^3/g de catalizador. El peso molecular del gasoil es 120.

A presión atmosférica con poros de 30-Å la difusión será de tipo Knudsen. Los datos de velocidad, interpretados en términos de una ecuación de velocidad de primer orden, indican (a la presión atmosférica) que $(k_1)_{exp} = 0.25$ $cm^3/(s)(g$ de catalizador). Suponga que se puede aplicar el modelo de poros paralelos con un factor de tortuosidad de 3.0.

11-9. Blue y cols.[101] han estudiado la deshidrogenación de butano a presión atmosférica, usando un catalizador de óxido de cromo-alúmina a 530 °C. Para un tamaño de gránulos esféricos de d_p = 0.32 cm, los datos experimentales sugieren una constante de velocidad de primer orden aproximadamente igual a 0.94 $cm^3/(s)(g$ catalizador). El radio de poros es 110 Å. Suponiendo una difusividad de Knudsen a esta baja presión y estimando el volumen de poros en 0.35 cm^3/g, prediga un factor de efectividad para el catalizador. Use el modelo de poros paralelos con un factor de tortuosidad de 3.0.

11-10. Los datos de velocidad para la pirólisis de octano normal (C_8H_{18}) a 450 °C, dan una constante aparente irreversible de primer orden, k_a, de 0.25 $cm^3/(s)(g)$. Esta constante aparente de velocidad se define como:

$$r\ (\text{mol}/(s)(g\ \text{catalizador}) = kC$$

donde C_s = concentración del hidrocarburo gaseoso en la superficie externa del gránulo catalítico, mol/cm^3.

Los datos se obtuvieron a 1 atm de presión con un catalizador monodisperso de sílice, cuyo tamaño promedio de poros era de 30 Å. En estas condiciones, la difusión de Knudsen predomina en los poros. Otras propiedades de los gránulos catalíticos esféricos de ⅛ de plg son como sigue: área superficial = 230 $(m^2)/(g$ catalizador), volumen de poros = 0.35 cm^3/g y factor de tortuosidad = 2.0. Usando el modelo de poros paralelos, determine el factor de efectividad de este sistema reaccionante catalizado.

11-11. En el Ej. 11-8 se calcularon factores de efectividad a partir de datos globales para la hidrogenación en fase líquida del α-metilestireno. La concentración de hidrógeno disuelto se mantuvo constante en el reactor diferencial. La velocidad global se calculó a partir de la concentración C_c de cumeno en el efluente líquido, de la velocidad volumétrica de flujo Q y de la masa m del catalizador, por medio de la ecuación convencional

$$r = \frac{QC_c}{m}$$

Explique con ecuaciones apropiadas, cómo se tendría que modificar la solución si C_{H_2} en el líquido variara entre la entrada y la salida del reactor.

11-12. (*a*) Desarrolle una expresión para el factor de efectividad de un poro cilíndrico recto de longitud $2L$. Ambos extremos del poro están abiertos al gas reactante de concentración C = C_s. En las paredes del poro se verifica una reacción irreversible de primer orden $A \rightarrow B$. Exprese el resultado como $\eta = f(\Phi_p)$, donde Φ_p es el módulo de Thiele para un solo poro. Tome la constante de velocidad de la reacción como k_s, expresada en moles/$(cm^2)(s)$ x (mol g/cm^3). El radio del poro es a y la difusividad de A en el poro es D.

(b) ¿Cómo se compara la relación $\eta = f(\Phi_p)$ con la Ec. (11-55)? ¿Cuál es la relación entre Φ_p Y Φ_L?

---

[101] R. W. Blue, V. C. F. Holm, R. B. Reiger, E. Fast y L. Heckelsberg, *Ind. Eng. Chem.*, *44*, *2710* *(1952)*.

(c) La comparación de la definición de Φ_P [obtenida en la parte (*a*)] y Φ_L [de la Ec. (11-56)], conduce a una relación entre el factor de difusividad efectiva D_e en una tableta plana de catalizador, y la difusividad D para un solo poro. ¿Cuál es esta relación? Nótese que L, el espesor real de la mitad de la tableta en la Ec. (11-56), es la mitad de la longitud del poro. Nótese también que k_1 en la Ec. (11-56) es igual a $k_s S_g$.

(*d*) ¿Qué modelo simple de un catalizador poroso explicar& la relación entre D_e y D? Suponga que se puede aplicar la ecuación de Wheeler que relaciona el radio y el volumen de poros y el área superficial [Ec. (11-23)].

11-13. Considérese el efecto de la difusión superficial sobre el factor de efectividad para una reacción gaseosa irreversible y de primer orden en un catalizador poroso. Suponga que las velocidades intrínsecas de adsorción y desorción de reactante en la superficie, son rápidas con respecto a la velocidad de la difusión superficial. Por tanto, se establece un equilibrio entre el reactante del gas en el poro y el adsorbido en la superficie. Suponga también que la expresión de equilibrio para la concentración es lineal. Derive una ecuación para el factor de efectividad en cada uno de los siguientes casos:

(*a*) Una placa porosa de catalizador (espesor L) en la que la difusión sólo ocurre en una dirección perpendicular a la superficie de la placa.

(b) Un gránulo catalítico esférico de radio r.

Use la expresión de la difusividad efectiva total que corresponde a la Ec. (11-37) y proceda con un desarrollo similar al de la Sec. 11-7.

11-14. Un caso limitativo de resistencias intragranulares al transporte es el del *factor de efectividad térmico*.[102] En esta situación de cero resistencia a la transferencia de masa, la resistencia a la transferencia intragranular de calor es la única variable que establece la efectividad del gránulo. Suponga que el efecto de la temperatura sobre la velocidad puede representarse por medio de la función de Arrhenius, por lo que la velocidad en cualquier punto está dada por

$$\mathbf{r} = Ae^{-E/R_g T} f(C_s)$$

donde $f(C_s)$ representa la dependencia de la concentración con respecto a la velocidad, evaluada en la superficie externa del gránulo.

(a) Derive una forma adimensional de la ecuación diferencial para el perfil de temperatura dentro del gránulo, usando las variables

$$T^* = \frac{T}{T_s} \qquad r^* = \frac{r}{r_s}$$

donde T_s es la temperatura en la superficie externa del gránulo (radio r_s). ¿Cuáles son los coeficientes adimensionales en esta ecuación? Uno de los parámetros en los coeficientes debe ser la velocidad de reacción evaluada en la superficie exterior; es decir,

$$\mathbf{r}_s = Ae^{-E/R_g T_s} f(C_s)$$

(b) Derive una ecuación integral para el factor de efectividad, donde la integral sea una función del perfil adimensional de la temperatura.

(c) ¿Están los resultados de los puntos (a) y (*b*) limitados a una forma específica de $f(C)$, tal como una reacción de primer orden? (*d*) ¿Es de esperarse que el factor de efectividad térmi-

[102] J. A. Maymo R. E. Cunningham y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund., Quart.*, 5, 280 (1966).

co, obtenido al resolver la ecuación integral de la parte *(b)*, sea mas aplicable a las reacciones exotérmicas o a las endotérmicas? (e) Determine el factor de efectividad como función de un coeficiente adimensional en el que intervenga r_s, y donde el otro coeficiente es $E/R_g T_s = 20$.

Una computadora digital facilitará la resolución numérica de las ecuaciones obtenidas en las partes (a) y (b).

11-15. Cuando la velocidad intrínseca de deposición de un veneno en un catalizador poroso es muy rápida con respecto a la difusión intragranular, se produce un envenenamiento en la boca de ***losporos.*** Para estas condiciones, se puede usar un modelo de capas (Fig. 11-15) para cuantificar aproximadamente el efecto del envenenamiento sobre la velocidad de una reacción catalítica. Se presentó la Ec. (11-104) que muestra el efecto de los módulos de Thiele Φ_s sobre la reacción principal y el efecto del tamaño (α) de la capa envenenada sobre la velocidad. Demuestre cómo se puede obtener la Ec. (11-104) empezando con la Ec. (11-98) y

$$\mathbf{r}_p = m_p \eta k_1 C_c$$

11-16. Se sabe que la actividad de un catalizador disminuye con el tiempo debido a la deposición de un veneno de la corriente de alimentación. La reacción de deposición del veneno es intrínsecamente lenta con respecto a la velocidad de difusión intragranular del veneno. La velocidad de disminución de la superficie catalíticamente activa está dictada por la Ec. (11-108). La reacción principal es de primer orden e irreversible. Ademas., es intrínsecamente **rápida,** por lo que la resistencia a la difusión intragranular es alta. Obtenga una expresión que muestre la forma en que la velocidad de la reacción principal disminuye con el tiempo para una concentración constante C_p del veneno.

11-17. Como ilustración simple de un envenenamiento en serie (por ejemplo, por deposición de carbón en los procesos de cracking de hidrocarburos), considérense las siguientes reacciones:

$A(g) \rightarrow B(g)$ reacción principal (B es el producto deseado)
$B(g) \rightarrow C(s)$ reacción de envenenamiento (deposición de C sobre el catalizador)

La reacción principal es irreversible, de primer orden con respecto a *A* y su velocidad es directamente proporcional a la fracción de superficie catalítica no envenenada. La cinética de la reacción de envenenamiento obedece la **Ec. (11-108)** y su velocidad es lenta con respecto a la velocidad de transferencia intragranular de masa.

(a) Para una reacción principal lenta (sin difusión intragranular), obtenga una ecuación que muestre cómo disminuye la velocidad con el tiempo.

(b) Obtenga una expresión similar para una reacción principal intrínsecamente rápida (alta resistencia a la difusión intragranular).

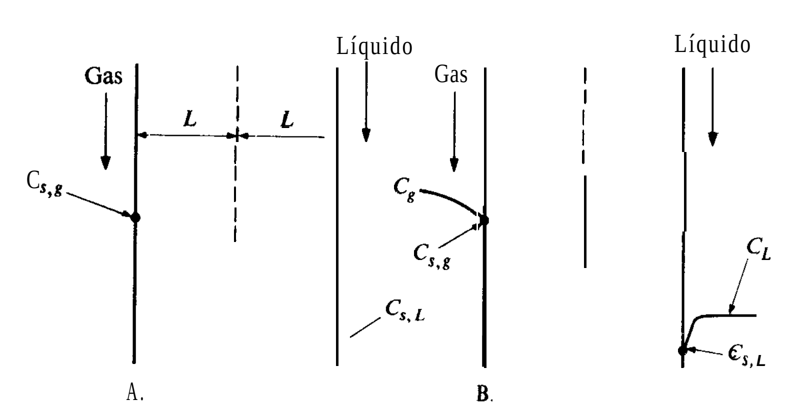
11-18. El factor de la "eficiencia de mojado" en los reactores de lecho percolador introduce el problema de factores de efectividad en los gránulos catalíticos con condiciones límite no uniformes. Considérese un ejemplo simple de este problema con un granulo catalizador cuya geometria corresponde al diagrama que se muestra a continuación. Una de las caras de la placa porosa tiene una concentración uniforme $C_{s,g}$ y la concentración en la otra cara es $C_{s,L}$. Se define el factor de efectividad η para una reacción de primer orden en las paredes del poro en términos de:

$$\text{Velocidad [mol k/(kg)(s)]} = \eta k C_{s,g}$$

k = constante de velocidad de primer orden, $m^3/(kg)(s)$
ρ_p = densidad de la placa catalítica porosa, $kg/(m)^3$
C = concentración del reactante en los poros, mol $k/(m)^3$

A. Obtenga una expresión para η en términos del módulo de Thiele

$$\Phi = L(k/\rho_p D_e)^{1/2}$$



y de la relación de concentraciones

$$C_{s,g}/C_{s,L}$$

donde $2L$ = espesor de la placa, m
D_e = difusividad efectiva del reactante en la placa catalítica, m^2/s

B. ¿Cómo se podrían introducir las resistencias externas a la transferencia de masa en ambas caras de la placa, para expresar la velocidad de reacción en términos de concentraciones globales C_g (véase el diagrama) y C_L?

12

REACTORES DE LABORATORIO -INTERPRETACION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

En el Cap. 7 se dijo que, si se usan velocidades de reacción totales o globales, las ecuaciones de diseño para reactores heterogéneos son iguales que para los homogéneos. En el Cap. 13 utilizaremos esta simplificación al considerar el diseño de reactores heterogéneos. En los Caps. 10 y ll se analizaron en detalle los efectos de los procesos de transporte externo e interno sobre la velocidad total. A manera de preparación para el diseño de reactores, conviene resumir la aplicación de estos resultadas para relacionar las velocidades total e intrínseca en un centro catalítico.

Puesto que no es posible predecir ecuaciones de velocidad intrínseca (Cap. 9), es necesario determinarlas en base a datos de laboratorio. Estos datos consisten de mediciones de la velocidad total de reacción. La primera parte del problema radica en obtener la ecuación para la velocidad intrínseca a partir de datos de velocidad total. Puesto que los reactores de laboratorio son pequeños y relativamente económicos, existe bastante flexibilidad en su disefio. La construcción y las condiciones de operación pueden seleccionarse de manera que se reduzcan o se eliminen las diferencias entre las velocidades total e intrínseca, con lo cual es posible obtener ecuaciones mas precisas para la velocidad intrínseca en base a datos experimentales. Se han desarrollado varios tipos de reactores de laboratorio que se discutirán en las Secs. 12-2 y 12-3.

Después de establecer la ecuación de velocidad en un centro catalítico, se tiene que usar nuevamente la relación entre las velocidades total e intrínseca, esta vez para obtener una velocidad total para un intervalo de condiciones de operación. Esta información es necesaria para diseñar el reactor a escala comercial. El tipo de reactor comercial estará determinado por factores económicos, y cualesquiera que sean los efectos de los procesos físicos, éstos deben incluirse en la evaluación de la velocidad total. Este aspecto del problema se discutirá en la Sec. 12-4.

Puesto que los objetivos son distintos, las mediciones de operación y los tipos de reactor suelen diferir para las unidades de laboratorio y a gran escala, y no es posible usar la velocidad total del reactor de laboratorio directamente en el diseño del

equipo comercial. Por ejemplo, las consideraciones económicas pueden requerir una velocidad diferente en el reactor a gran escala, lo que resulta en distintos coeficientes de transferencia externa de masa y de calor entre el gránulo catalítico y el fluido reaccionante. Si las resistencias externas son significativas, se presentara una velocidad total diferente en el reactor comercial para la misma velocidad intrínseca. De la misma manera, con distintos tamaños de gránulos catalíticos en el reactor comercial y en el de laboratorio, las velocidades totales serán diferentes si las resistencias internas son significativas. De esta forma, para obtener una velocidad total útil para diseño, es necesario primero reducir la velocidad total medida en el laboratorio a la velocidad intrínseca en el centro catalítico, para recombinarla con las resistencias físicas correspondientes a las condiciones de la operación comercial.

La relación entre las velocidades total e intrínseca no es siempre importante. Por regla general, la velocidad total será igual a la intrínseca' cuando la etapa química en el centro catalítico sea muy lenta. La diferencia entre las dos velocidades aumenta a medida que se eleva la velocidad intrínseca, y para sistemas en los que la etapa química es extremadamente rápida, es importante tomar en cuenta con todo detalle los procesos de transferencia de masa y de calor. En los reactores catalíticos de lecho fijo, operando en condiciones normales, las resistencias externas son pequeñas. Sin embargo, las resistencias internas pueden ser importantes cuando las externas son despreciables. Por lo general sucede que las resistencias externas sólo son importantes cuando las resistencias intragranulares son mas significativas.[2] Se debe tener cuidado en diferenciar claramente las resistencias a la transferencia de masa y de calor. Hemos visto (Sec. 10-2) que pueden existir grandes diferencias externas de temperatura aun cuando las de concentración sean bajas, En los reactores de lecho fijo fluidificado y de suspensión, donde las partículas catalíticas son pequeñas, se presenta una situación opuesta a la de los reactores de lecho fijo. En este caso, las resistencias son despreciables, pero las externas, especialmente en lo que se refiere a la transferencia de masa, pueden ser significativas. Como lo vimos en el Cap. ll (Ej. 11-8), las resistencias a la transferencia de masa, tanto internas como externas, pueden ser importantes en los reactores de lecho fijo. En el Cap. 13 se vuelven a estudiar diversos tipos de efectos de transporte, al discutir la formulación de modelos para el diseño de reactores.

12-1 Interpretación de datos cinéticos de laboratorio

Supóngase que se ha medido la velocidad total en un reactor de laboratorio en un cierto intervalo de concentraciones y temperaturas para un solo tamaño de gránulos.

[1] Cuando se hacen comparaciones entre la velocidad total y la intrínseca, se entiende que se trata de la misma temperatura y concentración. Nótese que en un reactor operando a estado estable, las dos velocidades son siempre las mismas, pero la temperatura y composición en el fluido global (esto es, las condiciones generales) son diferentes de las correspondientes a un centro en el interior del gránulo catalítico (condiciones intrínsecas).

[2] Para gránulos porosos con una distribución uniforme del material catalítico. Si el catalizador solamente está depositado en la superficie externa del gránulo, esto no resulta cierto.

El primer paso consiste en determinar la concentración C_s y la temperatura, T_s superficiales en base a mediciones de valores globales por medio de las Ecs. (10-21) y **(10-22),** como en el Ej. 10-4: Después se usan la velocidad total y C_s y T_s para establecer la ecuación de velocidad. En este segundo paso se obtiene simultáneamente el efecto de las resistencias internas, esto *es,* el *factor de efectividad.* El segundo paso suele ser difícil cuando se presenta el caso general en el que existen gradientes de temperatura significativos dentro del gránulo catalítico. Para condiciones isotérmicas, es posible usar la Ec. (11-43) y la curva apropiada de la Fig. 11-8 para establecer tanto la velocidad intrínseca [$f(C)$ en la Ec. (11-43)] como el factor de efectividad. Por lo general, se hace necesario proceder a un método por tanteos. Los siguientes pasos describen este procedimiento de resolución:

1. Suponga una forma de $f(C)$ (primer orden, segundo, etc.).
2. Suponga un valor de η para un determinado conjunto de datos experimentales (C_s, T_s Y r_p).
3. Con la curva apropiada de la Fig. 11-8, obtenga Φ y evalúe k en base a la expresión de definición de Φ [por ejemplo, la Ec. (11-50) para una velocidad de primer orden en gránulos catalíticos esféricos].
4. Compruebe el valor supuesto de η empleando la Ec. (11-43).
5. Repita los pasos 2 a 4 para todos los grupos de datos, con objeto de determinar si la forma supuesta de $f(C)$ es válida (para una ecuación de velocidad de primer orden, la evaluación consistirá en ver si k_1 es constante para datos a diversas concentraciones pero a temperatura constante).
6. Finalmente, se grafican los valores de k a diferentes temperaturas en forma de ln k en función de $1/T$ para obtener A y E en la ecuación de Arrhenius, $k = Ae^{-E/R_gT}$

Los valores resultantes de A y E y la naturaleza de $f(C)$ establecen la ecuación deseada para la velocidad intrínseca. En el Ej. 11-8 se ilustraron muchos de los aspectos de este procedimiento para reactores de lecho fijo. Obsérvese que en el Paso 3 tenemos que conocer o estimar la difusividad efectiva. En el Ej. 11-8, el valor de D se obtuvo a partir de datos experimentales, pues se midieron las velocidades para dos tamaños de partículas catalíticas. Por otra parte, la velocidad global puede medirse para partículas catalíticas *pequeñas* para las cuales $\eta \rightarrow 1.0$. En estas condiciones, las resistencias internas (y generalmente también las externas) al transporte son despreciables; la temperatura y la concentración globales pueden considerarse iguales a las que prevalecen en el centro catalítico y, por tanto, la velocidad observada y los datos de temperatura y concentración globales pueden usarse directamente para obtener $f(C)$ y A y E. Este es el procedimiento que se ilustró en el Ej. 11-10.

Si los gradientes intragranulares de temperatura son significativos, es posible emplear un procedimiento analítico similar al del caso isotérmico, y así obtener una ecuación para la velocidad intrínseca. Sin embargo, el Paso 1 debe incluir ahora una suposición para la energía de activación así como para $f(C)$. Los pasos subsiguientes para comprobar las suposiciones involucran a β y γ, tal como se definen en las Ecs. (11-79) y (11-80), puesto que η es ahora una función de estos parámetros así como de Φ. Además de la difusividad efectiva, necesitamos la conductividad térmica

efectiva. Las incertidumbres de estas cantidades y el análisis complejo que se requiere para obtenerlas, limita severamente la utilidad del procedimiento para condiciones no isotérmicas. Por consiguiente, es preferible usar velocidades medidas para partículas pequeñas, o reactores de laboratorio en los cuales se eliminen las condiciones no isotérmicas.

En las investigaciones de laboratorio se usan reactores tubulares o de tanque con agitación, tanto integrales como diferenciales. Existen ciertas ventajas en el uso de reactores de tanque con agitación para estudios cinéticos. Se logra con ellos una operación de estado estable con condiciones de tiempo de residencia bien definidas, así como concentraciones uniformes en el fluido y en el catalizador sólido. Se puede obtener un comportamiento isotérmico de la fase fluida. Por mucho tiempo se han usado tanques con agitación para reactores homogéneos en fase líquida y de suspensión, y recientemente se han desarrollado reactores de este tipo para partículas catalíticas de gran tamaño. Las operaciones con recirculación (véanse las Secs. 4-9 y 4-10) de unidades de flujo tubular, combinan algunas de las ventajas del tanque con agitación y de los reactores diferenciales tubulares. Cuando se usa un reactor de tanque con agitación o uno diferencial, la velocidad total se obtiene directamente y puede iniciarse de inmediato el procedimiento de análisis ya descrito. Esta fue la situación que se presentó en los Ejs. 11-8 y 11-10. Sin embargo, si se miden datos de un reactor *integral,* primero es necesario diferenciar dichos datos para obtener la velocidad global. Siguiendo otro método, la ecuación de velocidad supuesta puede integrarse para comparar los resultados con los datos experimentales. Para mediciones efectuadas en un reactor de flujo tubular empacado con gránulos catalíticos, el balance de masa es, suponiendo un flujo tapón,

$$\mathbf{r}_p\, dW = F\, dx \tag{12-1}$$

donde $\mathbf{r}_p$ = velocidad total de reacción por unidad de masa de catalizador
W = masa de catalizador
F = velocidad de alimentación del reactante
x = conversión del reactante

La Ec. (12-1) es la misma que se desarrolló para reactores homogéneos [Ec. (3-17)] excepto que W ha reemplazado al volumen del reactor y $\mathbf{r}_p$ está basada en una unidad de masa de catalizador. Si el volumen de la mezcla reaccionante es constante (temperatura, presión y número de moles constantes) y C_f es la concentración de la alimentación, entonces $dx = -(1/C_0)dC_b$, por lo que la Ec. (12-1) se transforma en

$$\frac{W}{F} = \int \frac{dx}{\mathbf{r}_p} = -\frac{1}{C_0}\int \frac{dC_b}{\mathbf{r}_p} \tag{12-2}$$

Nótese que C_b es la concentración del *remante* en la corriente *global.*

El procedimiento de interpretación se ilustra en el Ej. 12-1 para la reacción

$$o\text{-}H_2 \rightleftharpoons p\text{-}H_2$$

sobre gránulos catalíticos de $Ni—Al_2O_3$. Los datos del reactor integral se midieron en condiciones isotérmicas. El análisis se ha simplificado debido a que la ecuación de velocidad intrínseca es de primer orden (a la presión fija que existe en el reactor). Por tanto, las resistencias externas e internas a la transferencia de masa pueden combinarse en la forma simple que se muestra en la Ec. (11-86). Ambas resistencias son significativas bajo algunas condiciones, y el análisis permite una evaluación cuantitativa de estas resistencias.

Ejemplo 12-1. Wakao y cols.[3] estudiaron la conversión de ortohidrógeno a parahidrógeno en un reactor de flujo tubular y lecho fijo (0.50 plg de DI) en condiciones isotérmicas de -196 °C (temperatura del nitrógeno líquido). La alimentación contenía una fracción mola1 de p-H_2 de y_{b_1} = 0.250. El valor de equilibrio a -196 °C es y_{eq} = 0.5026. El catalizador es Ni sobre Al_2O_3 y tiene una área superficial de 155' m^2/g. La fracción molar de p-H_2 en la corriente de salida del reactor se midió para diferentes velocidades de flujo y presiones y para tres tamaños de catalizador: partículas granulares de diámetro esférico equivalente, 0.127 mm, partículas granulares de 0.505 mm y de gránulos cilíndricos de ⅛ x ⅛ plg nominales.
En la Tabla 12-1 se muestran la velocidad de flujo, la presión y la composición medidas.

La reacción es reversible y se cree que es de primer orden. Además, la fuerte adsorción de hidrógeno reduce la velocidad. Los conceptos del Cap. 9 sugieren

Tabla 12-1 Datos experimentales.

Tipo de Catalizador	Masa de catalizador en el reactor, g	Presión, lb/plg^2	Velocidad de flujo, cm^3/s (medida a 0 °C, 1 atm)	Fracción molar de p-H_2 en el gas de salida $(y_b)_2$
Gránulos cilíndricos, ⅛ plg	2.55	40	30.1	0.3790
			67.7	0.3226
			141.0	0.2886
		100	26.7	0.403 1
			58.6	0.3416
		400	28.7	0.4286
			78.5	0.3480
Partículas de 0.505 mm	1.13	100	24.2	0.4261
			147.0	0.2965
		400	35.8	0.4300
			77.1	0.3485
Partículas de 0.127 mm	0.739	100	40.6	0.3378
		400	68.5	0.3381

[3] Noriaki Wakao, P. W. Selwood y J. M. Smith, *AIChE J.*, 8, 478 (1962).

que una suposición lógica para la ecuación de velocidad. en un centro catalítico (una ecuación de velocidad intrínseca) sería

$$r = f(C) = \frac{k_c(C_o - C_p/K)}{1 + K_a(C_o + C_p)} \tag{A}$$

donde r = velocidad de reacción, moles g/(s)(g catalizador)

C_o, C_p = concentraciones de ortohidrógeno y parahidrógeno en la fase gaseosa en un centro catalítico, moles g/cm³

k_c = constante de equilibrio para la reacción, cm³/(g de catalizador)(s)

K = constante de equilibrio para la reacción $o\text{-}H_2 \rightleftharpoons p\text{-}H_2$

K_a = constante de adsorción en la ecuación de velocidad

Compruebe la validez de la ecuación de velocidad propuesta y evalúe las constantes k_c y K_a. Calcule además los factores de efectividad para los gránulos de $\frac{1}{8}$ plg. Se dispone de los siguientes datos adicionales:

Viscosidad del H_2 a -196 °C = 348×10^{-7} poises

Difusividad del H_2 a -196 °C = 0.0376 cm²/s a 40 psig; 0.0180 cm²/s a 100 psig; 0.00496 cm²/s a 400 psig

Número de Schmidt para el H_2 a -196 °C = $\mu/\rho \mathscr{D}_{H_2} = 0.78$

Densidad del catalizador (partículas 0 gránulos) = 1.91 cm³

Fracción de espacios vacíos en los lechos catalíticos, ϵ_B = 0.33

Solución: El volumen de la mezcla reaccionante es constante para cualquier corrida. Si se supone un comportamiento de flujo tapón, se puede aplicar la Ec. (12-2). Los datos de la Tabla 12-1 representan resultados de un reactor integral. Para usarlos, es necesario integrar la Ec. (12-2) y esto requiere que la velocidad se exprese en términos de C_b. Cuando las diferencias externas de composición son significativas y la ecuación de velocidad no es de primer orden, esto resulta difícil. La diferencia $C_b - C_s$ variará en dirección axial, por lo que, para lograr la integración, se tiene que recurrir a un tedioso procedimiento de tanteos por etapas. En este caso, la velocidad intrínseca es de primer orden, por lo que la integración de la Ec. (12-2) es simple y analítica.

La presión y la concentración totales de una corrida son uniformes en el reactor, por lo que la Ec. (A) puede escribirse como

$$r = k_1\left(C_o - \frac{C_p}{K}\right) = k_1 C_o - k_1' C_p \tag{B}$$

donde

$$k_1 = \frac{k_c}{1 + K_a C_t} \tag{C}$$

En la Sec. 2-10 vimos que, para reacciones reversibles de primer orden, las Ecs. (2-62) y (2-63) muestran que la Ec. (B) puede escribirse como

$$r = \frac{k_1(K+1)}{K}[C_o - (C_o)_{eq}] \tag{D}$$

donde $(C_o)_{eq}$ es la concentración de equilibrio del ortohidrógeno a la temperatura involucrada. Puesto que la concentración total de hidrógeno es constante ($C_t = C_o + C_p$),

$$C_o - (C_o)_{eq} = C_t - C_p - [C_t - (C_p)_{eq}] = (C_p)_{eq} - C_p \tag{E}$$

Entonces, la Ec. (D) puede escribirse como

$$r = \frac{k_1(K+1)}{K}[(C_p)_{eq} - C_p] = \frac{k_1(K+1)}{K}(C_{eq} - C)^{4} \tag{F}$$

La Ec. (F) es para la velocidad intrínseca en un centro catalítico, por lo que C es la concentración de p-H_2 en un centro dentro del gránulo catalítico. Para transformar esto a una velocidad para el gránulo, $\mathbf{r}_p$, esto es, para considerar la resistencia interna a la transferencia de masa, usamos la Ec. (11-43) para obtener

$$\mathbf{r}_P = \eta \frac{k_1(K+1)}{K}(C_{eq} - C_s) \tag{G}$$

donde, ahora, la concentración C_s en la superficie externa del gránulo ha sustituido a C. Después se obtiene la relación entre C_s y C_b igualando la velocidad de transferencia de masa (por unidad de masa) de la Ec. (10-1) con la velocidad de reacción,

$$\mathbf{r}_P = k_m a_m(C_s - C_b) = \eta \frac{k_1(K+1)}{K}(C_{eq} - C_s) \tag{H}$$

donde a_m es la superficie externa por unidad de masa, o $6/d_P\rho_P$, para un gránulo esférico. Eliminando C_s en las dos formas de la Ec. (H) se obtiene

$$\mathbf{r}_P = \frac{C_{eq} - C_b}{d_P\rho_P/6k_m + K/[\eta k_1(K+1)]} = \mathbf{K}(C_{eq} - C_b) \tag{I}$$

donde

$$\frac{1}{\mathbf{K}} = \frac{d_P\rho_P}{6k_m} + \frac{K}{\eta k_1(K+1)} \tag{J}$$

[4] Puesto que de aquí en adelante solo usaremos concentraciones de p-H_2, se omitir8 el subíndice p.

La Ec. (1) es la expresión requerida para la velocidad en términos de la concentración global de p-H,. Es la forma de la Ec. (11-86) aplicable a una reacción reversible de primer orden.

El parámetro K es constante en todo el reactor para cada corrida. Por consiguiente, cuando se sustituye la Ec. (I) en la Ec. (12-2), la integración resulta simple. Nótese que $dC_p = -dC_o$, por lo que la Ec. (12-2) para el p-H, se transforma en

$$\frac{W}{F_p} = \frac{1}{(C_b)_1} \int_1^2 \frac{dC_b}{K(C_{eq} - C_b)} = \frac{-1}{(C_b)_1 K} \ln \frac{C_{eq} - (C_b)_2}{C_{eq} - (C_b)_1} \tag{K}$$

donde los subíndices 1 y 2 representan condiciones de entrada y salida, respectivamente. Suponiendo un comportamiento de gas ideal tenemos

$$(C_b)_1 = \frac{(y_b)_1}{R_g T} p_t$$

La velocidad de alimentación de p-H_2 es $F_t(y_b)_1$. En términos del *total* de velocidad de alimentación y de fracciones molares, La Ec. (K) puede escribirse como

$$\frac{W}{F_t} = \frac{R_g T}{p_t K} \ln \frac{y_{eq} - (y_b)_2}{y_{eq} - (y_b)_1} \tag{L}$$

Los datos de la Tabla 12-1 dan $(y_b)_2$ para diversos valores de velocidad de alimentación. Además, $y_{eq} = 0.5026$ y $(y_b)_1 = 0.250$; Por tanto, es posible calcular valores de K para cada corrida. Por ejemplo, para la primera corrida a 40 psig con los gránulos de $\frac{1}{8}$ plg,

$$\frac{W}{F_t} = \frac{2.55}{30.1/22{,}400} = 1890 \text{ (g catalizador)(s)(mol g)}$$

Entonces, de la Ec. (*L*),

$$1{,}890 = -\frac{R_g T}{p_t K} \ln \frac{0.5026 - 0.3790}{0.5026 - 0.250}$$

$$\frac{R_g T}{p_t K} = 2640 \text{ (s)(g catalizador)/(mol g)}$$

$$\frac{1}{K} = 2{,}640 \frac{(40 + 14.7)/14.7}{82(273 - 196)} = 1.56 \text{ (g catalizador)(s)/cm}^3$$

En la columna 5 de la Tabla 12-2 se muestran los resultados para las demás corridas.

Si la forma de la ecuación de velocidad intrínseca es satisfactoria, K debe ser constante a una determinada presión. Los valores de 1/K de la Tabla 12-2 son prácticamente constantes para un catalizador y una presión fijos. Los resul-

Tabla 122 Resultados calculados para la reacción $o\text{-}H_2 \rightleftharpoons p\text{-}H_2$.

Tipo de catalizador	Masa de catalizador g	p_t, psig	W/F (g catalizador) (s)(mol g)	$1/K$, (g catalizador) (s)/cm³	$d_P\rho_P/6k_m$, (g catalizador) (s)/cm³	ηk_1, cm³/(s) (g catalizador)
Gránulos cilíndricos, ⅛ plg	2.55	40	1,890	1.56	0.12	0.348
		40	839	1.47	0.08	0.361
		40	403	1.46	0.06	0.359
		100	2,120	2.80	0.25	0.197
		100	969	2.65	0.18	0.203
		400	1,980	7.18	0.90	0.080
		400	724	6.60	0.60	0.084
Partículas de 0.505 mm	1.13	100	1,040	1.07	0.008	0.472
		100	171	1.04	0.005	0.485
		400	701	2.50	0.020	0.202
		400	325	2.93	0.024	0.173
Partículas de 0.127 mm	0.739	100	404	1.06	0.0006	0.474
		400	240	2.51	0.0017	0.200

tados para otros **tamaños** de catalizador pueden diferir, pues K incluye los efectos de las resistencias externa e interna a la transferencia de masa.

El siguiente paso consiste en evaluar y separar la resistencia externa al transporte de masa por medio de la **Ec.** (J). El coeficiente de transferencia de masa k_m puede estimarse con la **Ec.** (10-10). Con la primera corrida como ejemplo,

$$\textbf{Area del tubo reactor} = \frac{\pi}{4} d_t^2 = \frac{\pi}{4}\frac{1}{2}(2.54)^2 = 1.27 \text{ cm}^2$$

$$G = \frac{30.1(2.016)}{22{,}400(1.27)} = 2.12 \times 10^{-3} \text{ g/(s)(cm}^2)$$

$$d_P = \tfrac{1}{8}(2.54) = 0.318 \text{ cm}$$

$$\text{Re} = \frac{d_P G}{\mu} = \frac{0.318(2.12 \times 10^{-3})}{348 \times 10^{-7}} = 20$$

Con la **Ec.** (10-10) para este número de Reynolds se obtiene

$$j_D = \frac{0.458}{0.33}(20)^{-0.407} = 0.41$$

Usando este resultado en la **Ec. (10-9),**

$$k_m = \frac{j_D G}{\rho}\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{-2/3} = \frac{0.41(2.12 \times 10^{-3})}{1.18 \times 10^{-3}}(0.78^{-2/3}) = 0.87 \text{ cm/s}$$

donde 1.18 x 10^{-3} g/cm³ es la densidad del hidrógeno a 40 psig y -1% °C. La resistencia externa está dada por el primer término de la parte derecha de la Ec. (J),

$$\frac{d_P\rho_P}{6k_m} = \frac{0.318(1.91)}{6(0.87)} = 0.12 \text{ (g catalizador)(s)/cm}^3$$

Cálculos similares para las demás corridas dieron los resultados de la columna 6 en la -Tabla 12-2. La comparación de $1/K$ y $d_P\rho_P/6k_m$ muestra que la resistencia externa es importante solamente para los gránulos de ⅛ plg. Aun en este caso, la contribución externa a la resistencia total es inferior al 10% para todas las corridas excepto para la de 400 psig. En.el caso mas severo, la contribución externa es 0.90/7.18, o 13% del total. Para los dos tamaños de partícula mas pequeños, dicho valor sería bastante bajo. Estos resultados son típicos e ilustran la afirmación relativa a la poca importancia de las resistencias externas para partículas pequeñas en reactores de lecho fijo.

Puesto que la resistencia externa es significativa para algunas corridas con gránulos de ⅛ plg, se puede esperar que la resistencia interna también sea importante. Esto puede establecerse al evaluar η. Se puede usar la Ec. (J) para separar la resistencia externa de K. Usando los datos para la primera corrida.

$$\eta k_1\left(\frac{K}{K+1}\right) = \frac{1}{K} - \frac{d_P\rho_P}{6k_m} = 1.56 - 0.12 = 1.44 \text{ (g catalizador)(s)/cm}^3$$

La constante de equilibrio K es

$$K = \frac{(C_p)_{eq}}{(C_o)_{eq}} = \frac{p_t(y_p)_{eq}}{p_t(y_o)_{eq}} = \frac{0.5026}{1 - 0.5026} = 1.01$$

Por lo que

$$\eta k_1 = \frac{K}{K+1}\left(\frac{1}{1.44}\right) = \frac{1.01}{2.01}\left(\frac{1}{1.44}\right) = 0.348 \text{ cm}^3/\text{(s)(g catalizador)}$$

En la última columna de la Tabla 12-2 se dan los valores calculados de esta forma para todas las corridas.

Si sólo se dispusiera de ηk_1 para los gránulos de ⅛ plg, tendríamos que aplicar el procedimiento por etapas previamente descrito, suponiendo una difusividad efectiva y usando la Fig. 11-8 y los valores de ηk_1 para encontrar k_1. Sin embargo, los datos para las partículas pequeñas nos permiten usar otro procedimiento basado en η = 1 para estas partículas. Puesto que se conoce ηk_1 para los dos tamaños más pequeños, podemos afirmar que el valor de η para las *partículas* es unitario. Para un aumento que cuadruplique el diámetro de las partículas (0.505 contra 0.127 mm) los datos de la Tabla 12-2 muestran que ηk_1 es esencialmente constante a una presión fija. Puesto que Φ_s y, por tanto, η, varían con el diámetro [véase la Ec. (11-50)] para η < 1, es evidente que para ambos tama-

ños de partículas **pequeñas,** $\eta = 1$. Por consiguiente; los valores de ηk_1 de las partículas en la Tabla 12-2 son iguales a k_1. Podemos usar estos resultados para evaluar k_c y k_a, empleando la **Ec.** (C). Promediando los tres valores para 100 psig se tiene

$$\frac{0.472 + 0.485 + 0.474}{3} = \frac{k_c}{1 + K_a C_t}$$

$$C_t = \frac{p_t}{R_g T} = \frac{114.7/14.7}{82(77)} = 1.23 \times 10^{-3} \text{ mol g/cm}^3$$

Por lo que

$$0.477 = \frac{k}{1 + 1.23 \times 10^{-3} K_a} \qquad \textbf{(M)}$$

Análogamente, a 400 psig,

$$0.192 = \frac{k_c}{1 + 4.46 \times 10^{-3} K_a} \qquad \textbf{(N)}$$

La solución de las Ecs. (M) y (N) para k_c y K_a nos da

$$K_a = \mathbf{1.06} \times \mathbf{10^3\ cm^3/mol}\ \text{g}$$
$$k_c = \mathbf{1.1\ cm^3/(g}\ \text{catalizador)(s)}$$

Estas dos constantes dependen solamente de la temperatura. Si se hubiera contado con datos a una serie de temperaturas, se podría haber **graficado ln** k_c en función **de** $1/T$ **para** obtener la energía de activación *E* y el factor de frecuencia **A** de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. La constante de equilibrio de adsorción **sería** entonces una función exponencial de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de tipo **van't** Hoff,

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{A\ H}{R_g T^2}$$

Con esto se ha completado el análisis para la forma supuesta de la **veloc** d intrínseca **[Ec.** (A)]. Los resultados **sólo** pueden considerarse como ilustrativos. Para una evaluación precisa de k_c y K_a se necesitarían muchos datos **más** a diversas presiones y velocidades de flujo (valores de W/F). Se podría entonces llevar a cabo un **análisis** estadístico para obtener los mejores valores de k_c y K_a.

Aunque ηk_1 tuvo el mismo valor para los dos **tamaños** de partículas **pequeños,** la Tabla 12-2 muestra que ηk_1 es insignificantemente menor para los **gránulos** de $\frac{1}{8}$ plg. (La comparación debe hacerse a la misma **presión,** pues tanto k_1 como η varían **con la** presión.) Por consiguiente, existe una considerable **resistencia interna a la transferencia** de masa. Podemos evaluar η a partir de los **datos de** ηk_1 **usando la Ec.** (C). Por ejemplo, a 40 psig,

Tabla 12-3 Factores de efectividad para gránulos de $\frac{1}{8}$ plg

p, psig	C_t, moles/cm^3	k_1, cm^3/(g catalizador)(s)	$\bar{\eta}$
40	0.59×10^{-3}	0.68	0.53
100	1.23×10^{-3}	0.48	0.42
400	4.46×10^{-3}	0.19	0.42

$$k_1 = \frac{k_c}{1 + K_a C_t} = \frac{1.1}{1 + 1.06 \times 10^3 (0.59 \times 10^{-3})} = 0.68$$

Entonces,

$$\bar{\eta} = \frac{\bar{\eta} k_1}{k_1} = \frac{(0.348 + 0.361 + 0.359)(\frac{1}{3})}{0.68} = 0.53$$

Este es un valor promedio para el factor de efectividad a 40 psig. Los resultados por las otras presiones se muestran en la Tabla 12-3.

Las conclusiones de este ejemplo pueden resumirse como sigue:

1. La forma de primer orden de la ecuación de velocidad con un término de adsorción en el denominador concuerda con los datos.
2. Para los gránulos de $\frac{1}{8}$ plg, tanto el transporte de masa interno como el externo retardan la velocidad. La resistencia interna a la transferencia de masa es apreciable, como lo indican los valores de η del orden de 0.5. La resistencia externa rara vez excedió del 10% del total.
3. Para partículas catalíticas pequeñas, las resistencias externa e interna resultan despreciables, por lo que los datos para estas partículas pudieron usarse con grandes ventajas y así calcular las constantes de la ecuación de velocidad intrínseca.

12-2 Reactores de laboratorio homogéneos

Aunque nuestro mayor interés en este capítulo son los reactores de laboratorio heterogéneos, conviene considerar brevemente los sistemas homogéneos. Las mediciones experimentales representan la influencia de la velocidad intrínseca y los efectos del mezclado. El problema de obtener la velocidad intrínseca a partir de los datos observados es menos difícil que para las reacciones heterogéneas. Los métodos de análisis de los dos extremos de mezclado -flujo tubular ideal y tanque con agitación ideal— y los casos intermedios, se consideraron en los Caps. 4 y 6. Para resultados precisos, es deseable contar con una operación isotérmica. El funcionamiento de tanque con agitación ideal puede lograrse fácilmente en la mayoría de los reactantes de laboratorio. El de flujo tubular es mãs difícil de obtener. Sin embargo, con reactores diferenciales el flujo no ideal no produce problemas, pues a conversiones bajas el efecto

de una distribución de tiempos de residencia es pequeño.[5] Tanto los reactores de tanque con agitación como de flujo tubular son comunes en las unidades de laboratorio. Las reacciones gaseosas por lo general se estudian en reactores de flujo tubular, y para sistemas líquidos se usan ambos tipos. Los reactores integrales de flujo tubular no son convenientes para el estudio de reacciones complejas, debido a la dificultad de obtener ecuaciones de velocidad con los datos observados. Esta dificultad se ilustró en la Sec. 4-5, donde vimos que solamente se pueden obtener relaciones analíticas de reacciones de polimerización para reactores de tanque con agitación.

Los estudios de laboratorio analizados en los Ejs. 4-3 y 4-5 para las reacciones del metano y el vapor de azufre, ilustran el aparato y los procedimientos típicos para reactores de flujo tubular diferenciales e integrales. Matsuura y cols.[6] proporcionan un ejemplo de un reactor 'diferencial de laboratorio para una reacción catalítica homogénea.

Tal como ya se ha mencionado, el reactor ***por lotes*** con recirculación (que se muestra en la Fig. 12-1) combina algunas de las ventajas de la operación de tanque con agitación y de flujo tubular. Con altas velocidades de circulación y un volumen de reactor pequeño con respecto al volumen total del sistema, la conversión por cada pasada es muy baja. En cada pasada por el reactor se está operando diferencialmente pero, sin embargo, la conversión resulta significativa después de un cierto periodo. Esto representa una ventaja cuando es difícil efectuar mediciones precisas de los pequeños cambios de concentración que se requieren para un reactor diferencial de flujo tubular. Además, la recirculación aumenta la capacidad calorífica de la corriente en el reactor, con lo cual se reducen los gradientes de temperatura. El sistema reaccionante se carga con una alimentación en condiciones apropiadas, extrayendo muestras para análisis en forma periódica. Supóngase que el curso de la reacción se detecta por medio de análisis del producto. Los datos proporcionarían entonces una

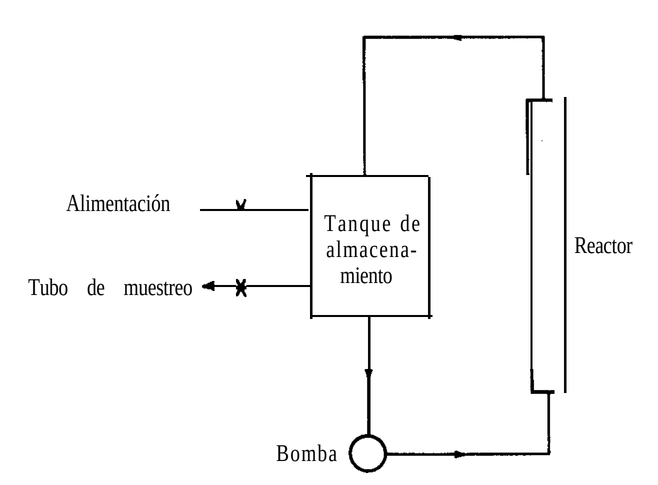


Fig. **12-1** Reactor por lotes con recirculación de tipo de flujo tubular.

[5] K. G. Denbigh, "Chemical Reactor Theory", Pág. 61, Cambridge University Press, Cambridge, 1965.
[6] T. Matsuura, A. E. Cassano y J. M. Smith, *AIChE J.*, **15, 495 (1969).**

curva como la de la Fig. 12-2. Si todo el sistema está a la misma composición, se puede aplicar la Ec. (4-32) escrita para el producto. Esto es

$$r = \frac{V_t}{V_R}\frac{dC}{dt} \tag{12-3}$$

donde V_R = volumen del reactor
V_t = volumen total (reactor + tuberías + tanque de almacenamiento)
C = concentración del producto

La pendiente de la curva de C en función de t di: la Fig. 12-2 proporciona la velocidad en cualquier momento (o para cualquier composición) durante la corrida. Analizando los datos para corridas con diferentes composiciones iniciales y otras corridas a varias temperaturas, se puede obtener una ecuación de velocidad que incluya a la energía de activación. Cassano y cols.[7] proporcionan descripciones del aparato y del procedimiento de análisis para una reacción gaseosa (descomposición de acetona). Existen ejemplos[8] de reactores por lotes con recirculación para fase líquida. La validez de la suposición de que la composición es uniforme en todo el sistema, depende del grado de mezclado en el tanque de almacenamiento, del volumen del mismo con respecto al de la totalidad del sistema y de la conversión por pasada en el reactor (véase la Sec. 4-9). Si las mediciones a diferentes velocidades de circulación producen las mismas velocidades de reacción, ello quiere decir que prácticamente se logran

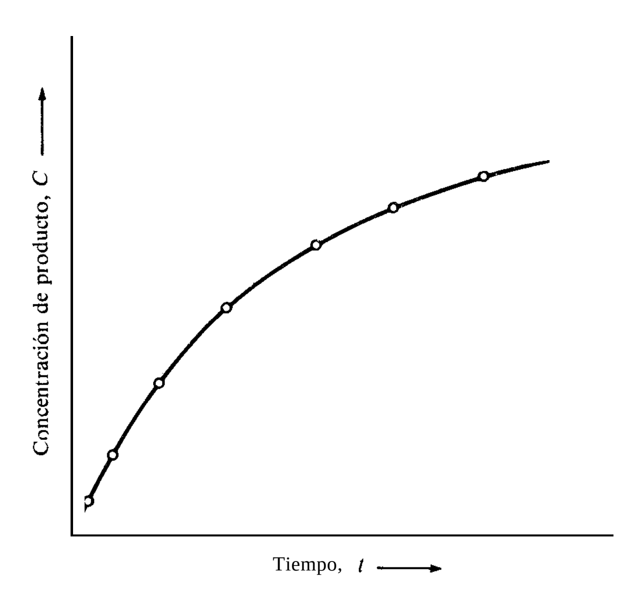


Fig. 12-2 Resultados experimentales en un reactor por lotes con recirculación.

[7] A. E. Cassano, T. Matsuura y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 7, 655 (1968).

[8] La fotopolimerización homogénea de estireno ha sido estudiada en un reactor por lotes con recirculación por Ibarra, *AIChE J.*, 20,404 (1974). La cinética de la fotodescomposición homogénea del ácido 2, 4-diclorofenoxiacético ha sido investigada por Boval [*Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1661 (1973)] en un reactor similar.

estas condiciones. El aparato puede diseñarse en tal forma que los volúmenes del reactor y de las tuberías de conexión sean pequeños con respecto al del tanque de almacenamiento. En el estudio relativo a la acetona, el reactor y las tuberías tenían un volumen de unos 63 cm^3 y el del tanque de almacenamiento era de 5500 cm^3. Con las velocidades de circulación usadas, el tiempo de residencia promedio fue de aproximadamente 0.20 s en el reactor y 17 s en el tanque de almacenamiento. Bajo estas condiciones, el cambio de concentración de reactante por pasada fue de sólo 0.0055% para una variación de concentración de 1%/h en el tanque de almacenamiento.

Tal como vimos en la Sec. 4-10, el reactor de recirculación puede operarse en régimen estable y continuo. Al aumentar la velocidad de recirculación, las condiciones se aproximan a las del comportamiento de tanque con agitación ideal. Las relaciones de recirculacibn (velocidad de recirculación a velocidad de alimentación) de 15 o más, suelen ser suficientes para lograr resultados cercanos a la operación de tanque con agitación.

12-3 Reactores de laboratorio heterogéneos

Los reactores de flujo tubular operados en régimen diferencial, integral o de recirculación, son muy comunes para investigar la cinética de las reacciones catalíticas gas-sólido. En el Ej. 12-1 se discutió un caso de operación integral. Otro ejemplo es un estudio de la isomerización de hexano.[9] Las ilustraciones de reactores diferenciales que incluyen detalles experimentales son la. oxidación[10] del SO_2, la hidrógenación[11] del C_2H_4, la oxidación del hidrógeno'* y la oxidación del monóxido de carbono.[13] Biskis y Smith" estudiaron la hidrogenación de a-metilestireno en un reactor intermitente con recirculación. La corriente liquida (con hidrógeno disuelto) se alimentaba con pulsaciones al fluir sobre las partículas catalíticas, para poder reducir la resistencia externa al transporte de masa. Los reactores de lecho percolador se han llegado a operar con un sistema de combinación para la hidrogenación de α-metilestireno: se recircula un lote de líquido entre el lecho catalítico y el tanque de almacenamiento, mientras que el hidrógeno gaseoso fluye continuamente en una pasada por el lecho.[15]

Los reactores de lecho fijo tienen la desventaja de que las resistencias externas e internas, y especialmente estas últimas, pueden ser significativas. Se han diseñado reactores de laboratorio especiales para reducir al mínimo estas resistencias. Carberry[16] y Weekman[17] han discutido varios tipos. Se puede usar la forma de recir-

---

[9] A. Voorhies, Jr., y R. G. Beecher. Presentado en la 61a. convención anual del *AIChE*, Los Angeles, Dic. 1-5, 1968.

[10] R. W. Olson, R. W. Schuler y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, *42, 614* (1950).

[11] A. C. Pauls, E. W. Comings y J. M. Smith, *AIChE J., 5, 453 (1959).*

[12] J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966).

[13] S. Otani y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 5, 332 (1966).

[14] E. R. Biskis y J. M. Smith, *AIChE J.*, *9, 667* (1963).

[15] Mordechay Herskowitz, R. G. Carbonell y J. M. Smith, *AIChE J.*, *25, 272 (1979).*

[16] J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem., 56, 39* (1964).

[17] V. W. Weekman, Jr., *AIChE J.*, *20, 833* (1974).

culación para reducir las resistencias externas al transporte, aumentando la velocidad de recirculación, lo cual eleva la turbulencia en el fluido alrededor de las partículas catalíticas. Se puede obtener el mismo resultado haciendo girar en un tanque una canasta que contenga los gránulos catalíticos. La Fig. 12-3 muestra un reactor de recirculación (reactor de Berty) en el que la velocidad del propulsor permite un control de la velocidad de recirculación, independiente de la velocidad de alimentación. La Fig. 12-4 ilustra el reactor de canasta giratoria.** En ambos tipos, un aumento de la velocidad de rotación reduce las resistencias externas al transporte y logra un comportamiento de tanque ideal con agitación. Bennett y cols.[19] han estudiado estos reactores y llevaron a cabo experimentos para evaluar sus características. En lugar de hacer girar el catalizador, Ford y Perlmutter[20] insertaron en un recipiente con agitación un cilindro conteniendo un catalizador depositado. Los estudios relativos a la deshidrogenación en fase vapor del alcohol sec-butílico indicaron que se lograba un funcionamiento de tanque con agitación.

En los estudios cinéticos de laboratorio se han empleado tambien varios reactores de un solo gránulo o tableta de catalizador.[21] Por lo general se usan tabletas de gran tamaño para facilitar la medición de perfiles intragranulares de temperatura y presión, cuando se trata de evaluar los efectos de las resistencias internas al transporte. Dichos reactores no son convenientes para establecer la ecuación de velocidad intrínseca. En una unidad de un solo gránulo catalítico el fluido circundante suele estar bien mezclado, por lo que es posible usar el comportamiento de tanque con agitación ideal para interpretar los datos experimentales. Se ha estudiado** el efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad global de la reacción en un recipiente esférico conteniendo un solo gránulo catalítico grande.

Se han usado muchas unidades de laboratorio y condiciones de operación especializados. Sinfelt[23] ha experimentado haciendo pasar *alternativamente* reactantes y materiales inertes a través de un reactor de flujo tubular. Este sistema de operación es ventajoso cuando la actividad del lecho fijo de gránulos catalíticos cambia con el tiempo. Se ha propuesto** un sistema en el que los reactantes fluyen a través de un catalizador de tipo semiconductor poroso, calentado por inducción, para el estudio de la cinética de reacciones de alta temperatura (500 a 2000 °C). Harrison y cols.[25] describen detalladamente un microrreactor automático para la investigación de reacciones catalíticas; se incluyen especificaciones de equipo y procedimientos de control.

[18] D. G. Tajbl, J. B. Simmons y J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, *5*, *17* (1866).

[19] C. 0. Bennett, M. B. Cutlip y C. C. Yang, *Chem. Eng. Sri.*, *27*, *2255* (1972).

[20] F. E. Ford y D. D. Perlmutter, presentado en la 55a. Convención anua) del *AIChE*, Chicago, Dic. 2-6, 1962.

[21] R. Balder y E. E. Petersen, *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1287 (1968); S. Otani y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 5, 332 (1966); J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966); N. Wakao, M. R. Rao y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, *3*, *127 (1964)*.

[22] K. Patel y J. M. Smith, *J. Catal.*, *40*, *383* (1975).

[23] J. H. Sinfelt, *Chem. Eng. Sci.*, *23*, 1181 (1968).

[24] W. E. Ranz y B. A. Bydal, presentado en la 55a. Convención Anual del *AIChE*, Chicago, Dic. 2-6, 1968.

[25] D. P. Harrison, J. W. Hall y H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem.*, *57* (1), 18 (1965).

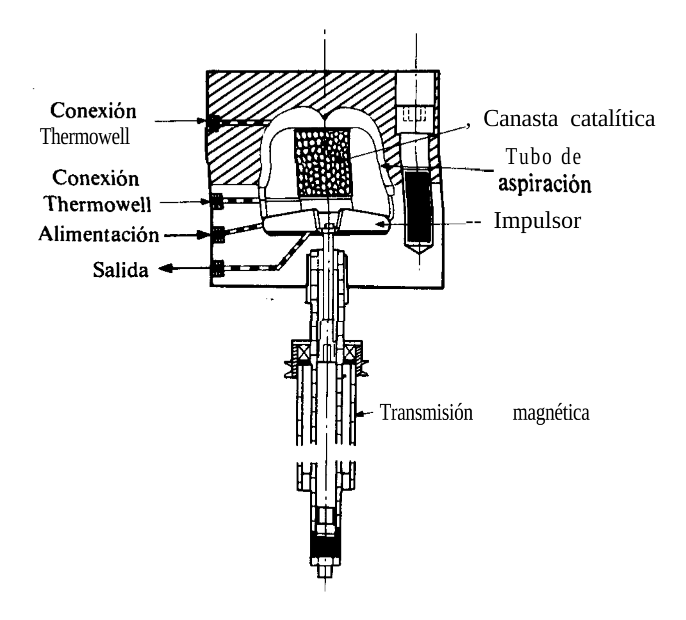


Fig. 12-3 Reactor de flujo con recirculación (tipo Berty). (*Reproducido con permiso de J. M. Berty, Chem. Eng. Prog., 70(5), 78, mayo de 1974.)*

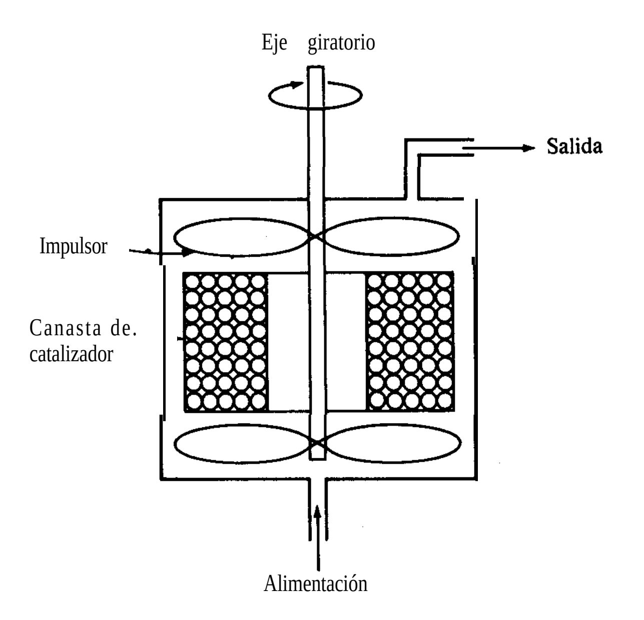


Fig. 12-4. Reactor catalítico de canasta giratoria. *[Tomado de D. G. Tajbí, J. B. Simmons y J. J. Carberry, Ind. Eng. Chem., Fund. Quart., 5, 17 (1966)].*

12-4 Cálculo de la velocidad total

Para el diseño de reactores es necesario calcular la velocidad total en todas las posiciones del reactor, a partir de las concentraciones globales, la temperatura y las condiciones del flujo. El procedimiento es esencialmente inverso al descrito en la Sec. 12-1. No se requieren cálculos tan complicados, pues se conoce la ecuación de la velocidad intrínseca [$r = f(C) \exp(-E/RT)$]. Cuando los gradientes intragranulares de temperatura son significativos, se requieren tanto una conductividad térmica efectiva, k_e, como la difusividad efectiva. En los Ejs. 10-4 y 10-9 se ilustra cómo se toman en cuenta las transferencias externas de masa y calor. Para reactores de lecho fijo y de lecho percolador. En esta sección deseamos tomar en cuenta los efectos tanto *internos* como *externos* para el cálculo de la velocidad total.[26] Para un caso isotérmico necesitamos la Ec. (10-1) para la difusión externa

$$\mathbf{r}_p = k_m a_m (C_b - C_s),$$

y la Ec. (11-43) para la difusión interna,

$$\mathbf{r}_p = \eta f(C_s).$$

Ademas, se requieren también la relación entre η y Φ y la expresión de definición de Φ. En la Fig. 11-8 se muestran ejemplos de estas relaciones para ecuaciones de velocidad intrínseca de orden cero, primero y segundo. Los cálculos se ilustran en el Ej. 12-2.

Ejemplo 12-2. Usando la ecuación de velocidad intrínseca obtenida en el Ej. 12-1, calcule la velocidad total para la reacción $o\text{-}H_2 \rightleftharpoons p\text{-}H_2$ a 400 psig (2.86 x 10^3 kPa abs) y -196 °C (77 K) en un punto en el que la fracción molar del ortohidrógeno en la corriente de gas global, es 0.65. El reactor es el mismo descrito en el Ej. 12-1; esto es, es una unidad de lecho fijo con un tubo de 0.50 plg de DI y con gránulos catalíticos cilíndricos de ⅛ x ⅛ plg de Ni sobre Al_2O_3 . La velocidad superficial de masa del gas en el reactor es 15 lb/(h)(pie²) [o 0.0204 kg/(m²)(s)]. La difusividad efectiva puede estimarse en base al modelo de poros en desorden, suponiendo que la difusión es predominantemente en los macroporos, donde la difusión de Knudsen no es significativa. La macroporosidad de los gránulos es 0.36. Las demás propiedades y condiciones corresponden a los del Ej. 12-1.

SOLUCIÓN: La ecuación de velocidad intrínseca del Ej. 12-1 es

$$\mathbf{r} = \frac{1.1(C_o - C_p/K)}{1 + 1.06 \times 10^3 C_t} \quad \text{moles/(g catalizador)(s)} \tag{A}$$

[26] Esto se hizo en el Ej. 11-8, así como en el Ej. 12-1 de este capítulo, para el problema inverso de evaluar una ecuación de velocidad intrínseca.

Se mostró que esta expresión puede escribirse en términos de concentraciones de p-H_2 [Ec. (F) del Ej. 12-1] como

$$r = \frac{k_1(K+1)}{K}(C_{eq} - C)_p$$

Entonces, la forma específica de la Ec. (11-43) para la velocidad de esta reacción es [Ec. (G) del Ej. 12-1]

$$\mathbf{r}_P = \eta \frac{k_1(K+1)}{K}(C_{eq} - C_s)_p$$

donde

$$k_1 = \frac{k_c}{1 + K_a C_t} = \frac{1.1}{1 + 1.06 \times 10^3 C_t}$$

Esta ecuación puede combinarse ahora con la Ec. (lo-l), expresada en concentraciones de p-H_2, para eliminar la concentración superficial C_s. Entonces se procede a escribir la velocidad en términos de la concentración global C_b. En el Ej. 12-1 [Ec. (I)] esto resultaba en

$$\mathbf{r}_P = \frac{C_{eq} - (C_b)_p}{d_P \rho_P / 6k_m + K/[\eta k_1(K+1)]}$$

El problema se ha reducido a la evaluación de η, k_1 y k_m que se sustituyen en la Ec. (1) para obtener la velocidad total. Calculamos primero k_m usando las propiedades del Ej. 12-1:

$$G = 15 \frac{454}{3{,}600(2.54)^2(12)^2} = 2.03 \times 10^{-3} \text{ g/(s)(cm}^2)$$

$$[\text{o } 2.03 \times 10^{-2} \text{ kg/(s)(m}^2)]$$

$$\text{Re} = \frac{0.318(2.03 \times 10^{-3})}{348 \times 10^{-7}} = 19$$

En base a la Ec. (10-10) para Re = 19 se tiene

$$j_D = 0.41$$

Entonces, k_m está dada por la Ec. (10-9) como

$$k_m = \frac{j_D G}{\rho}\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{-2/3} = \frac{0.41(2.03 \times 10^{-3})}{8.95 \times 10^{-3}}(0.78^{-2/3})$$

$$= 0.11 \text{ cm/s } (0.11 \times 10^{-2} \text{ m/s})$$

En este caso, la densidad del H_2 400 psig y -196 °C es 8.95 y 10^{-3} g/cm³.

La concentración total de H_2 a 400 psig es

$$C_t = \frac{p_t}{R_g T} = \frac{414.7/(14.7)}{82(77)} = 4.46 \times 10^{-3} \text{ g mol/cm}^3 \ (4.46 \text{ mol kg/m}^3)$$

A esta concentración total

$$k_1 = \frac{1.1}{1 + (1.06 \times 10^3)(4.46 \times 10^{-3})}$$

$= 0.19$ cm³/(g catalizador)(s) [o bien, 8.63×10^{-5} m³/(kg catalizador)(s)]

De acuerdo con el modelo de poros en desorden, la difusividad efectiva para la difusión en macroporos está dada por la Ec. (11-30). Si la transferencia de masa se verifica únicamente por difusión global, la Ec. (11-28) muestra que $\bar{D}_M = \mathscr{D}_{AB}$, por lo que

$$D_e = \mathscr{D}_{AB}\varepsilon_M^2 = 0.00496(0.36)^2 = 6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \ (6.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s})$$

En el Ej. 11-6 se comprobó que se puede usar la curva de la Fig. 11-8 para una cinética de primer orden en el caso de una reacción reversible de primer orden, siempre y cuando

$$\Phi_s' = \frac{r_s}{3}\sqrt{\frac{k_1(K+1)\rho_P}{KD_e}}$$

Usando los valores que acabamos de calcular para k_1 y D_e se tiene

$$\Phi_s' = \frac{0.318}{2(3)}\sqrt{\frac{0.19(1.01+1)(1.91)}{1.01(6.4 \times 10^{-4})}} = 1.8$$

Entonces de la Fig. 11-8, $\eta = 0.43$

La velocidad total ya puede obtenerse de la Ec. (I) del Ej. 12-1. Para $(y_o)_b = 0.65$,

$$(C_s - C_b)_p = C_t(y_{eq} - y_s)_s = 4.46 \times 10^{-3}[0.5026 - (1 - 0.65)]$$

$$= 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol g/cm}^3 \ (6.81 \times 10^{-1} \text{ mol kg/m}^3)$$

Por lo que

$$r_P = \frac{6.8 \times 10^{-4}}{0.318(1.91)/[6(0.11)] + 1.01/[0.43(0.19)(1.01+1)]} = \frac{6.8 \times 10^{-4}}{0.92 + 6.15}$$

$= 0.96 \times 10^{-4}$ mol g/(g catalizador)(s) [o 0.96 mol kg/(kg catalizador)(s)]

Se puede usar el mismo procedimiento para calcular la velocidad total para cualquier otra posición en el reactor. Debido a que la reacción es de primer orden, el factor de efectividad es independiente de las concentraciones y, por consiguiente, de la posición. Para otras ecuaciones de velocidad intrínseca, Φ y η dependen de la concentración de reactantes, tal como se ilustra en la Fig. 11-8. Para estos casos, el factor de efectividad varía de punto a punto en el reactor causando las correspondientes variaciones de la velocidad total (véase el Prob. 12-6).

Además, puesto que la reacción es de primer orden, C_s puede eliminarse fácilmente entre las Ecs. (10-1) y (1 1-43), para expresar la velocidad total en forma explícita en términos de C_b [Ec. (1) del Ej. 12-1]. Para otras cinéticas, el método más simple sería una resolución por etapas.

Finalmente, la cinética de primer orden permitió mostrar directamente la importancia relativa de las resistencias a la difusión con respecto a la velocidad total. Las cantidades 0.92 y 6.15 del denominador de la última ecuación, son una medida de las resistencias a la difusión externa y a la difusión interna más a la reacción. El valor de η divide a esta última en resistencia a la difusión interna y resistencia a la reacción intrínseca en el interior de los centros catalíticos.

Cuando las diferencias de temperatura interna y externa son significativas, se seguirá una solución por tanteos para determinar la velocidad total con valores dados de C_b y T_b, independientemente del orden de la ecuación de velocidad intrínseca. Se necesita la conductividad térmica efectiva, k_e, así como D_e. Se puede aplicar la Ec. (10-1) y es indispensable relacionar T_b y T_s por medio de la Ec. (10-13) escrita como

$$\mathbf{r}_P(-\Delta H) = ha_m(T_s - T_b)$$

Para tomar en cuenta los posibles gradientes internos de temperatura, se usa la Ec. (11-42) en vez de la (11-43). Puesto que la función de Arrhenius expresa el efecto de la temperatura sobre la velocidad intrínseca, la Ec. (11-42) puede escribirse como

$$\mathbf{r}_P = \eta f(C_s)e^{-E/R_gT_s} \tag{12-4}$$

donde η es una función de Φ, β y γ, tal como se describió en la Sec. 1 l-l 1. Estas relaciones son suficientes para calcular la velocidad total con valores dados de T_b y C_b. Un procedimiento consiste en suponer valores de T_s y C_s y calcular η a partir de Φ, y β y γ, tal como se describió en la Sec. 1 l-l 1. Después se obtiene $\mathbf{r}_p$ de la Ec. (12-4) y, finalmente, se determinarán C_s y T_s con las Ecs. (10-1) y (10-13). Si los valores calculados de C_s y T_s no concuerdan con los supuestos, el proceso se repite hasta lograrlo. Cuando se obtiene una concordancia, la Ec. (12-4) proporciona la velocidad total. El método requiere conocer la relación de η con Φ, β y γ para la ecuación de la velocidad intrínseca. En la Fig. ll-13 se muestra esta relación para una velocidad de primer orden.

Al principio de este capítulo se mencionó que, por lo general, aunque no siempre las resistencias interna y externa son importantes, y discutimos asimismo los criterios fundamentales. En la Sec. 10-3 se obtuvieron métodos cuantitativos para

evaluar $C_b - C_s$ y $T_s - T_b$. En el Cap. 11 se establecieron las Ecs. (11-59) y (11-83) como criterios cuantitativos para la importancia de las resistencias internas a las transferencias de masa y de calor. Si los cálculos preliminares sugieren que las resistencias interna o externa son despreciables, la determinación de la velocidad total se simplifica. Por ejemplo, si la resistencia externa a la transferencia de masa es despreciable, entonces $C_b \to C_s$, y no se necesita la Ec. (10-1).

12-5 Estructura del diseño de reactores

Antes de considerar los aspectos cuantitativos del diseño de reactores heterogéneos, que se discutirá en el Cap. 13, conviene analizar el problema en forma general. Resulta apropiado presentar una perspectiva de la metodología, debido a la interrelación entre los estudios de laboratorio y los reactores a gran escala; es decir, el propósito de los estudios de laboratorio consiste en obtener una ecuación de velocidad útil para diseñar el reactor comercial.

Supóngase que se ha descubierto una nueva reacción química, o un nuevo ejemplo de una reacción ya conocida. El producto tiene posibilidades económicas prometedoras. Se han preparado y evaluado muestras de dicho producto, habiéndose completado un análisis económico preliminar. Se decide proseguir con los cálculos y el trabajo experimental necesarios para diseñar un reactor comercial y así fabricar el producto. En la Fig. 12-5 se representa la estructura general del problema. Los conceptos de la derecha indican las disciplinas cinéticas involucradas en las etapas

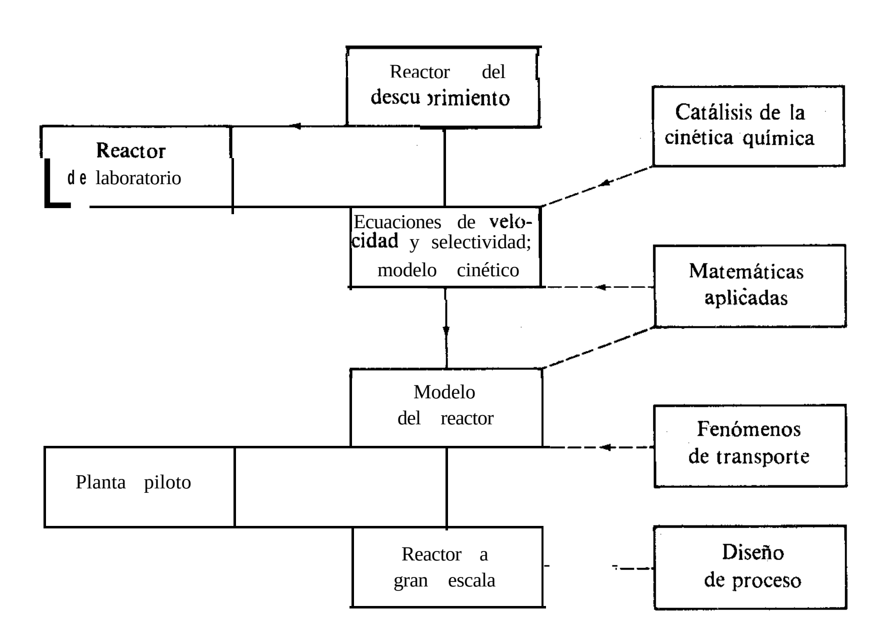


Fig. 12-5 Estructura del diseño de reactores. [*Tomado de J. M. Smith, Chem. Eng. Progr.*, **64**, 78 *(1968)*.]

entre el descubrimiento de la reacción y el reactor a gran escala. La trayectoria *vertical,* del reactor del descubrimiento al de tamaño comercial, es un camino ideal y generalmente hipotético. Implica que las ecuaciones de velocidad intrínseca y de selectividad pueden determinarse con datos obtenidos en el reactor del descubrimiento. Por lo general esto es imposible, ya que este reactor no se ha diseñado de acuerdo con los conceptos discutidos en las Secs. 12-2 y 12-3. Por consiguiente, es necesario construir un reactor de laboratorio con el objeto de obtener las ecuaciones de la velocidad intrínseca y de la selectividad. Los cálculos para esta etapa se ilustraron en el Ej. 12-1.

Después de haber establecido la ecuación de la velocidad intrínseca, ésta se utiliza para desarrollar un modelo matemático del reactor a gran escala. El primer paso consiste en determinar la velocidad total en cualquier punto del reactor, tal como se ilustra en el Ej. 12-2. Para completar el modelo se derivan ecuaciones que den la conversión y las selectividades en la corriente de producto en términos de las condiciones de operación propuestas. Estas ecuaciones y su resolución son el tema del Cap. 13.

En principio es posible ir directamente del modelo del reactor a la unidad a gran escala por medio de la última etapa vertical de la Fig. 12-5. No obstante, esto también suele ser inadecuado y se requiere una planta piloto. La planta piloto puede omitirse si el tratamiento de los procesos físicos del modelo (distribución de velocidades, mezclado, etc.) es adecuado para predecir sus efectos sobre la conversión y la selectividad, pero esto no sucede con frecuencia. Por tanto, una de las funciones de la planta piloto es evaluar el modelo del reactor. La planta piloto es importante también para investigar problemas de materiales de construcción, corrosión, instrumentación, procedimientos de operación y control -todos ellos importantes en una unidad a gran escala-. La planta piloto tiene limitaciones. No es un aparato económico o técnicamente apropiado para obtener ecuaciones de velocidad intrínseca, para desarrollar un catalizador, estudiar los efectos de corrientes de alimentación contaminadas o evaluar la vida de un catalizador. Se usa eficientemente para su principal propósito: ayudar al ingeniero químico a obtener un modelo adecuado para el reactor a gran escala. Sirve como unidad de ensayo para determinar qué tan bien se pueden combinar algunos efectos macro como las variaciones de temperatura y velocidad, con las ecuaciones de velocidad, para predecir las velocidades de fabricación de los productos. La planta piloto se puede usar también para producir cantidades pequeñas para estudios de mercadeo.

El cálculo o proyección comercial del proceso de una reacción implica la aplicación directa de los resultados de una unidad de laboratorio, para determinar el tamaño y las condiciones de operación de una unidad a gran escala. Evita el proceso de dos etapas que se utilizó en este capítulo al evaluar las ecuaciones de velocidad a partir de datos de laboratorio para usarlas en el diseño de la unidad comercial. La simplicidad de la proyección comercial es muy atractiva aunque, desafortunadamente, no se usa con frecuencia para el diseño de reactores químicos. Por ejemplo, para mantener una semejanza geométrica y dinámica en un reactor catalítico de lecho fijo, sería lógico pensar en un gránulo catalítico de mayor tamaño en el reactor comercial que en el de laboratorio. Sin embargo, al usar gránulos más grandes se introducirían resistencias intragranulares mas considerables, lo que afectaría seriamente a la

velocidad total, destruyéndose así la similitud inicial. Beek[27] ha discutido este y otros aspectos de los reactores de lecho fijo. Rase[28] ha reportado el diseño y la proyección comercial de diversos tipos de reactores.

En los reactores homogéneos no isotérmicos, el calculo comercial directo es muy peligroso, pues es difícil tomar en cuenta las diferencias de condiciones de transferencia térmica en la unidad de laboratorio y en el reactor a gran escala. Cuando se toman precauciones para obtener la misma velocidad total e iguales condiciones de transferencia de calor (por ejemplo, basándose en una operación adiabática o isotérmica), los conceptos de proyección comercial pueden ser valiosos. En el Ej. 12-3 se proporciona una ilustración. Johnstone y Thring[29] describen los criterios de similitud en los que se basan los métodos de proyección comercial.

Es relativamente simple demostrar que la interacción de los requerimientos de la reacción con los geométricos y de transferencia de calor, es lo que limita la valía de la proyección comercial de un reactor catalítico de lecho fijo. Supóngase que la caída de presión no tiene efecto sobre la velocidad y que existe un flujo tapón. El balance de masa para el reactante está dado por la Ec. (12-2) como

$$\frac{W}{F} = \int_0^{x_e} \frac{dx}{\mathbf{r}_P}$$

donde x_e es la conversión en el efluente del reactor y $\mathbf{r}_P$ la velocidad total. Supóngase que se están considerando reactores de flujo tapón de diferentes geometrías para la misma reacción química. La Ec. (12-2) expresa que W/F será igual para todos los reactores, siempre y cuando el valor de la integral sea el mismo. Para que la integral sea constante y así determinar una composición de la alimentación y un cierto nivel de conversión en el efluente, la velocidad total debe depender únicamente de la conversión. Este es un criterio necesario y suficiente para el cálculo comercial. Si se cumple esta condición, es posible obtener la misma conversión para reactores de cualquier geometría ajustando el valor de W/F.

La restricción de que la velocidad total sea una función únicamente de la conversión es la clave del procedimiento de proyección comercial. Examinemos lo que significa. En primer lugar, elimina la posibilidad de resistencias intragranulares, pues de no ser así, el tamaño de los gránulos catalíticos afectaría a la velocidad total. Por ejemplo, el peso del catalizador, W, puede permanecer constante reduciendo el tamaño de los gránulos y aumentando su número. Si las resistencias intragranulares fueran importantes, el valor de $\mathbf{r}_P$ variaría. Análogamente, se excluyen las resistencias externas, pues si éstas fueran significativas, la velocidad sería una función del flujo. Por consiguiente, la Ec. (12-2) es adecuada para proyección comercial sólo

---

[27] John Beek, en T. B. Drew, J. W. Hoopes, Jr. y Theodore Vermeulen (Ed.), "Advances in Chemical Engineering", Vol. 3, Pág. 259, Academic Press, Inc., New York, 1962.

[28] H. F. Rase, "Chemical Reactor Design for Process Plants", Vols. I y II, John Wiley & Sons, New York, 1977.

[29] R. E. Johnstone y M. W. Thring, "Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Company, New York, 1957. El Cap. 15 describe métodos de proyección comercial de reactores químicos y, en especial, describe los problemas de proyección de los tipos heterogéneos.

cuando la velocidad total está determinada por la velocidad intrínseca de la etapa química en el interior del gránulo catalítico. Además, la totalidad del reactor debe operar isotérmica o adiabáticamente. De otra forma, la velocidad se vuelve una función de la temperatura además de la conversión. La condición adiabática es permisible, pues un balance de energía proporciona una relación específica entre la temperatura y la conversión por lo que la velocidad puede expresarse exclusivamente en términos de la conversión [véase la Ec. (5-17)].

Ejemplo 12-3. Una planta piloto para una reacción catalítica líquido-sólido consiste de un lecho cilíndrico de 5 cm de radio empacado a una profundidad de 30 cm con gránulos catalíticos de 0.5 cm. Cuando la velocidad de alimentación del líquido es 0.2 L/s, la conversión del reactante al producto deseado es 80%. Para reducir la caída de presión se propone un reactor de flujo radial (Fig. 12-6) para la unidad a escala comercial. La alimentación entrará a una velocidad de 5 pie^3/s y tendrá la misma composición a la usada en la planta piloto. El radio interno del lecho anular debe ser 2 pies y su longitud también de 2 pies. ¿Cuál deberá ser el radio externo del lecho para lograr una conversión de 80%?

En ambos reactores se emplearán los mismos gránulos catalíticos. Los estudios de laboratorio han demostrado que las resistencias externas de este sistema son despreciables. El calor de reacción es pequeño, por lo que la operación isotérmica es factible. Supóngase un flujo tapón, así como que la densidad del líquido reaccionante no cambia con la conversión. La densidad global del catalizador en cualquiera de los dos reactores es 1.0 g/cm^3.

SOLUCIÓN: Bajo las condiciones señaladas, la velocidad total es una función exclusiva de la conversión. Puesto que se desea la misma conversión en ambos reactores, la integral en la Ec. (12-2) debe ser la misma. Por tanto,

$$\left(\frac{W}{F}\right)_{\text{piloto}} = \left(\frac{W}{F}\right)_{\text{radial}} \tag{A}$$

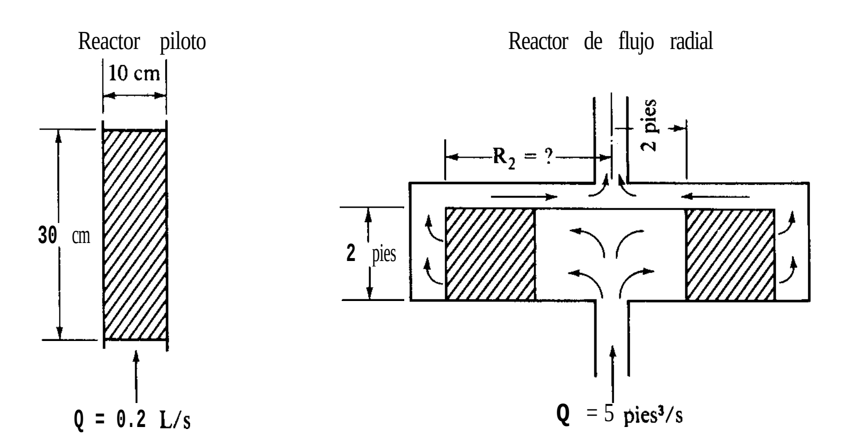


Fig. 12-6 Proyección comercial de un reactor cilíndrico a una unidad radial de lecho fijo.

La velocidad molal de alimentación F del reactante es igual a QC_0, donde Q es la velocidad volumétrica de flujo y C_0 la concentración del reactante en la alimentación. Entonces, si V es el volumen del lecho catalítico y ρ_B es su densidad, la Ec. (A) se transforma en

$$\frac{\rho_B}{C_0}\left(\frac{V}{Q}\right)_{\text{piloto}} = \frac{\rho_B}{C_0}\left(\frac{V}{Q}\right)_{\text{radial}}$$

Sustituyendo valores numéricos se tiene

$$\left(\frac{V}{Q}\right)_{\text{radial}} = \frac{\pi(5^2)(30)}{0.2(1{,}000)} = 3.75\pi,\ \text{s}$$

$$V_{\text{radial}} = 3.75\pi(5) = 18.75\pi,\ \text{pies}^3$$

Para obtener este volumen en el reactor de flujo radial, el radio externo, r_2 está dado por

$$\pi L(r_2^2 - r_1^2) = \pi(2)(r_2^2 - 4) = 18.75\pi$$

$$r_2 = 3.7\ \text{pies}$$

Este resultado muestra que el diámetro externo del reactor de flujo radial debe ser de unos 7.5 pies para un diámetro interno de 4 pies.

En los primeros cursos de ingeniería de la cinética química, suele ser útil ilustrar los principios estudiados con experimentos de laboratorio de reacciones adecuadas. Anderson,[30] proporciona una descripción detallada de las reacciones químicas, equipo, procedimientos experimentales y métodos para analizar resultados, desarrollados por una institución educacional. Son de especial interés los datos reales obtenidos por grupos de estudiantes. Se describen experimentos para determinar el funcionamiento de reactores por lotes, de tanque con agitación y tubulares con una reacción homogénea (hidrólisis del anhídrido acético). Se estudia la catálisis heterogénea en reactores de lecho fijo, con la deshidrogenación y la deshidratación del isopropanol como reacciones. Se han llevado a cabo otros experimentos del comportamiento de lechos fluidificados, difusión y reacción en gránulos catalíticos, difusión en lechos empacados, estabilidad de los reactores, reacciones biológicas y análisis químicos por cromatografía. Este reporte proporciona una fuente de información muy conveniente para un curso de laboratorio de ingeniería de las reacciones químicas.

[30] J. B. Anderson, "A Chemical Reactor Laboratory for Undergraduate Instruction", departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Princeton, Princeton, N. J., septiembre, 1968.

PROBLEMAS

12-1. Un reactor por lotes con recirculación (Fig. **12-1**), operado diferencialmente y usado en la fotólisis en fase gaseosa de la acetona, tiene un volumen de 62.8 cm^3, mientras que el volumen total del sistema es 6620 cm^3. Se efectuaron corridas a 97 °C y 870 mm de Hg a diferentes concentraciones iniciales de acetona en helio. A continuación se muestran datos típicos para la conversión de C_2H_6 para diversas concentraciones iniciales (moles gramo por litro). Los productos de la fotólisis son principalmente C_2H_6 y CO, de acuerdo con la reacción general

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CO + C_2H_6$$

Por'tanto, la velocidad de descomposición de la acetona puede determinarse midiendo la conversión a etano en la mezcla reaccionante. Las mediciones preliminares mostraron que la composición del sistema era esencialmente uniforme, indicativo de un buen mezclado en el tanque de almacenamiento (Fig. 12-1) y de una velocidad de recirculación suficientemente alta para que la conversión en cada pasada por el reactor fuera muy **pequeña.**

(a) Calcule la velocidad de descomposición de acetona para cada corrida. *(b)* Evalúe las constantes k_1 y k_2, suponiendo que la expresión de velocidad corresponde a la forma

$$r = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C}$$

donde C es la concentración de acetona.

t, h	Conversión a C_2H_6, %				
	4.66×10^{-3}	4.62×10^{-3}	1.99×10^{-3}	1.33×10^{-3}	1.27×10^{-3}
0	0	0	0	0	0
0.5	0.6	0.5	0.8	1.0	1.0
1.0	0.9	0.75	1.4	1.35	1.45
2.0	1.85	1.65	3.0	3.30	3.55
3.0	2.80	2.30	4.50	5.0	5.45
4.0	3.65	3.15	6.05	6.65	7.20
5.0	4.60	3.90	7.50	8.25	8.95

REFERENCIA: A. E. Cassano, T. Matsuuray J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, *7,655* **(1968)**; 4.66 x 10^{-3}, etc., son concentraciones iniciales de acetona.

122. Se ha estudiado la hidrogenación en fase líquida del **α-metilestireno** a cumeno,

$$H_2(\text{disuelto}) + C_6H_5C(CH_3) = CH_2(l) \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2(l),$$

en un reactor por lotes con recirculación a **80 psia** y 55 °C.[31] El reactor se empacó con esferas de ⅛ plg de Al_2O_3 conteniendo 0.5% de paladio en peso en la superficie exterior como catalizador. La reacción se estudió analizando micromuestras del líquido reaccionante a diversos in-

[31] E. G. Biskis y J. M. Smith, *AIChE J.*, *9, 667 (1963).*

tervalos de tiempo. La velocidad de recirculación era tal que la conversión por pasada en el reactor era muy baja. El líquido reaccionante se mantuvo siempre saturado de hidrógeno. Los datos para dos corridas son como sigue:

	Corrida C4	Corrida C5
Moles de α-metilestireno en la carga $t = 0$	21.9	
Masa de catalizador en el reactor, g	30.7	
t, h	Fracción molar de cumeno	
0	0.0264	0.1866
4	0.0530	0.2114 (4.5 h)
8	0.0810	0.2332
10.5	0.0995	0.2552 (ll.5 h)
17.5	0.1518	
21.5	0.1866	

(a) Para cambios de composición integrales (durante una misma corrida) sería de esperarse que la relación fracción molar-tiempo fuera una curva; no obstante, se obtiene una relación lineal. ¿Qué significa esto con relación a la cinética de la reacción? (b) Calcule velocidades de hidrogenación en base a los datos proporcionados. La solubilidad del hidrógeno en el líquido es muy baja.

12-3. Se planea desarrollar un método de ensayo para medir la actividad de diversos catalizadores. En el laboratorio se dispone de un reactor pequeño de lecho fijo. Se usará una misma reacción gaseosa para evaluar todos los catalizadores. El método de análisis de la corriente de producto es bastante preciso, pero no lo suficiente para justificar una operación de reactor diferencial. Por tanto, la muestra de cualquier catalizador evaluado debe ser en cantidad suficiente para obtener conversiones de más de 30%. Los valores de velocidad de alimentación, temperatura, presión, composición de la alimentación y del efluente (o conversión) y masa del catalizador en el reactor se medirán rutinariamente. La actividad se definirá como la relación entre una variable medida para un catalizador y el valor de la misma variable para un catalizador patrón. La variable seleccionada debe ser una medida real de la velocidad intrínseca de reacción en un centro catalítico.

(a) Sugiera un método para operar el reactor en tal forma que se obtenga la actividad para cualquier catalizador. Es decir, describa qué variables se mantendrán constantes durante una corrida en el reactor integral, así como las variables que se mantendrán constantes para el catalizador evaluado y el patrón de comparación. Mencione, además, la variable cuyo vabr servirá para formular la actividad. Como ilustración de las diversas variables que se pueden usar están el tamaño del gránulo catalítico, la velocidad de masa del gas en el reactor y la temperatura.

(b) En la parte (a) no se tomó en consideración el esfuerzo experimental necesario para llevar a cabo las pruebas de actividad que se intentan. Supóngase que el procedimiento ideal descrito en (*a*) requiere un esfuerzo excesivo. Proponga una alternativa, quizá menos conveniente, pero con una operación más simple.

12-4. En el Ej. 10-7 se calcularon los coeficientes de transferencia de masa k_L y k_c en un reactor de suspensión, a partir de datos de la oxidación catalítica de SO_2 en una suspensión acuosa de partículas de carbón activado. Se incluyeron (Tabla 10-5) las velocidades de reacción para dos tamaños de partículas.

A. En el Ej. 10-7, no se consideró la posibilidad de una resistencia a la difusión intragranular; esto es, la constante de velocidad aparente k de la Ec. (D) de dicho ejemplo, incluía

efectos intragranulares. Para comprobar la importancia de la transferencia intragranular de masa, calcule los factores de efectividad para d_p = 0.03 y 0.099 mm de diámetro de las partículas. Haga esto usando $k = k_{int}\eta$, donde k_{int} es la constante de velocidad intrínseca, y en base a los datos de velocidad de la Tabla 10-5.

B. Calcule también la difusividad efectiva del oxígeno en los poros del carbón activado que están llenos de líquido.

12-5. Por lo general el transporte intragranular de masa tiene un efecto despreciable sobre la velocidad total de las partículas pequeñas de una suspensión. Sin embargo, los resultados del Prob. 12-4 indican que las bajas difusividades de los poros llenos de líquido de las suspensiones implican la necesidad de tomar ciertas precauciones al establecer conclusiones generales.

A. Usando los resultados del Prob. 12-4, ¿qué tan pequeñas tendrían que ser las partículas para que la difusión intragranular redujera la velocidad total en 5% o menos?

B. ¿Qué factor de efectividad sería de esperarse para partículas de 1 mm de diámetro? Dichas partículas serían relativamente grandes para un reactor de suspensión.

12-6. Se va a llevar a cabo la dimerización de etileno en fase vapor en un reactor de lecho fijo que opera isotérmicamente y con flujo tapón. Los gránulos catalíticos de níquel-aluminio de ¼ plg están empacados en un reactor de 4 plg de DI que opera a 100 °F y 200 psia. La velocidad de alimentación será de 21 mol lb por hora de etileno relativamente puro. La densidad empacada de las partículas catalíticas es de 1.1 g/cm^3.

Aunque se verifican otras reacciones, considere solamente la dimerización (a butilenos), que se puede definir como de segundo orden e irreversible en las condiciones de operación. Se puede despreciar la resistencia externa a la transferencia de masa, pero los estudios de laboratorio indican que la difusión intragranular retarda significativamente la velocidad total. El reactor diferencial a escala de laboratorio permitió obtener datos que producen los siguientes resultados a 100 °F y 200 psia.

Constante de velocidad de segundo orden, intrínseca, k_2 = 5.0 $pie^6/(s)(mol)(lb$ catalizador). Difusividad efectiva, $D_e = 1.2 \times 10^{-3}$ cm^2/s. Densidad de las partículas catalíticas, ρ_p = 1.9 g/cm^3.

Calcule el factor de efectividad en función de la conversión de etileno (use la curva de segundo orden para placas de la Fig. 11-8 con $L = r_s/3$).

12-7. A. ¿Qué profundidad de lecho catalítico se requiere para una conversión de 50% en las condiciones del Prob. 12-6?

B. ¿Qué profundidad de lecho catalítico se habría calculado para una conversión de 50% si se hubiera despreciado la difusión intragranular?

12-8. Si la transferencia externa de masa hubiera sido importante, describa un método de resolución de los Probs. 12-6 y 12-7A.

13

DISEÑO DE REACTORES CATALITICOS HETEROGENEOS

Nuestro objetivo en este capítulo consiste en predecir el funcionamiento de los reactores heterogéneos de gran tamaño, usando la cinética y las velocidades de transporte desarrollados en los Caps. 9 a ll. No es necesario volver a considerar los procesos individuales de transporte dentro y fuera del gránulo catalítico. En el Cap. 12 se resumieron los métodos para combinar estas etapas con la cinética de las reacciones químicas y obtener así una velocidad global. No obstante, el Ej. 13-2 vuelve a ilustrar cómo se pueden combinar estos procesos individuales para predecir la conversión en la totalidad de un reactor de lecho fijo. El principal objetivo consiste ahora en usar la información de velocidad total para evaluar la composición del efluente de un reactor con un cierto conjunto de condiciones específicas de diseño.[1] Las condiciones de diseño que deben fijarse son: la temperatura, la presión y la composición de la corriente de alimentación, las dimensiones del reactor y de los gránulos catalíticos, y los datos de los alrededores que permitan evaluar el flujo de calor a través de las paredes del reactor.

Tal como se señaló en el Cap. 1, uno de los reactores catalíticos más comunes es el del tipo de lecho fijo, en el que la mezcla reaccionante fluye continuamente por un tubo empacado con un lecho estacionario de gránulos catalíticos (Fig. 1-4a). Debido a su importancia, así como al hecho de que se dispone de bastante información sobre su funcionamiento, este tipo de reactor recibirá considerable atención. En este mismo capítulo se discuten más adelante los reactores de lecho fluidificado, de lecho

[1] R. H. Wilhelm [*J. Pure Appl. Chem.*, 5,403 (1962)) describe un procedimiento de diseño *a priori* para lechos fijos, en contraste con el método de una sucesión de reactores experimentales cada vez más grandes. Este resumen incluye relaciones entre las velocidades intrínseca y total y, al mismo tiempo discute los efectos de los procesos de transporte externo e interno descritos en los Caps. 10 a 12. Además, existe también un resumen muy completo de los desarrollos más recientes en la teoría y el diseño de reactores: "Chemical Reactor Theory", Leon Lapidus y Neal R. Amundson (Ed.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1977. Véanse en especial el Cap. 6 sobre el diseño de reactores de lecho fijo, y los Caps. 10 y 11 sobre reactores de lecho fluidificado.

percolador y de lechada o suspensión. Algunos de los métodos de diseño que se estudiarán, también son aplicables a las reacciones no catalíticas fluido-sólido. En el Cap. 14 se considerarán la velocidad total y las relaciones conversión-tiempo integradas para reacciones gas-sólido no catalíticas.

Solamente se discutirán los reactores que operan en un estado seudoestable; es decir, los métodos de disefio que se presentan son aplicables cuando las condiciones tales como la actividad catalítica, no cambian significativamente en intervalos de tiempo del orden de magnitud del tiempo de residencia en el reactor. En la Sec. 13-7 se incluyen algunos breves comentarios sobre condiciones transitorias, pero éstas se refieren a cambios de un estado estable a otro.

REACTORES DE LECHO FIJO

En las Secs. 13-3 a 13-6 se consideran métodos cuantitativos de disefio con una complejidad creciente. Sin embargo, es conveniente proceder primero a resumir las características de construcción y operación de los reactores de lecho fijo.

13-1 Construcción y operación

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador- que se operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, gránulos compactados, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos tales como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho catalizador consiste de un conjunto de capas de este material. Estas mallas catalizadoras se emplean en procesos comerciales para la oxidación del amoníaco y para la oxidación del acetaldehído a ácido acético.

Debido a la necesidad de eliminar o añadir calor, no es posible usar un solo tubo de gran diámetro empacado con el catalizador. En su lugar, el reactor deberá construirse con cierto número de tubos engarzados en un solo cuerpo como se ilustra en la Fig. 13-1. El intercambio energético con los alrededores se obtiene circulando, o algunas veces hirviendo un fluido en el espacio que hay entre los tubos. Si el efecto calorífico es considerable, los tubos de catalizador deben ser pequeños (se han llegado a emplear tubos hasta de 1 .O plg de diámetro) para evitar temperaturas excesivas en la mezcla reaccionante. El problema de la decisión del diámetro del tubo y, por tanto, cuántos tubos son necesarios para una producción dada, constituye un obstáculo importante en el disefio de estos reactores.

Una desventaja de este método de enfriamiento es que la rapidez de la transferencia de calor al fluido que rodea a los tubos es constante a lo largo de todo el tubo, pero, casi siempre, la mayor parte de la reacción tiene lugar cerca de la entrada del tubo. Por ejemplo, en una reacción exotérmica, la velocidad será relativamente grande a la entrada del reactor debido a las altas concentraciones de reactantes en dicha zona. Y será un poco mayor a medida que la mezcla reaccionante se desplace a una corta distancia dentro del tubo, debido a que el calor liberado por la alta velocidad de la reacción, es mayor que el que puede ser transferido al fluido enfriador. Por tanto, la

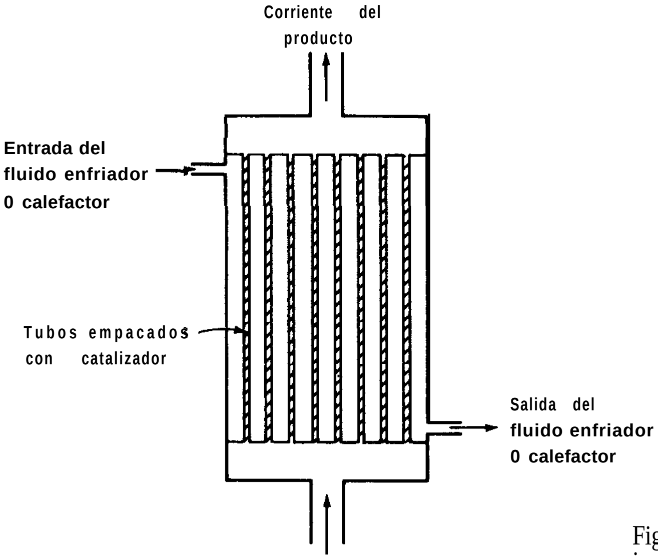


Fig. 13-1 Reactor de lecho fijo de tubos múltiples.

temperatura de la mezcla reaccionante aumentará, dando por resultado un incremento en la velocidad de la reacción. Esto continuará a medida que la mezcla se mueve hacia arriba del tubo, hasta que la desaparición de los reactantes tenga un efecto mayor sobre la velocidad, que aquél que representa la temperatura. Siguiendo por el tubo, la velocidad disminuirá. La cantidad menor de calor obtenido puede ahora eliminarse a través de la pared, dando por resultado que la temperatura disminuya. Esta situación conduce a un máximo en la curva de temperatura en función de la longitud del tubo del reactor. En la Fig. 13-2 se muestra un ejemplo de un reactor

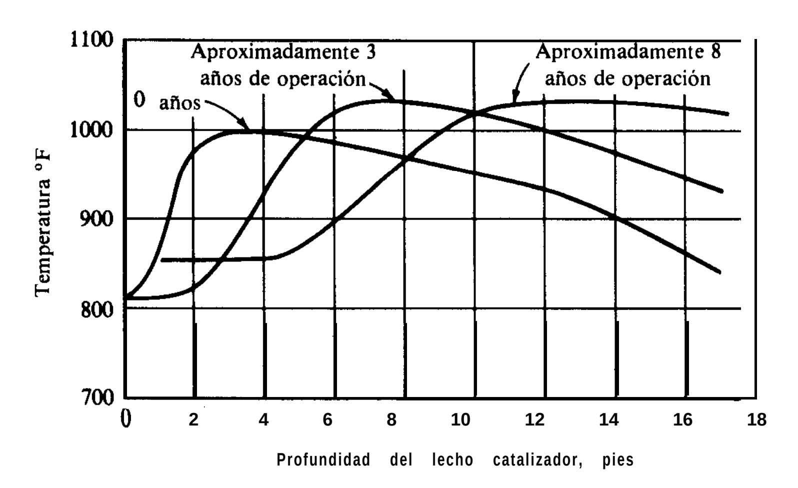


Fig. 13-2 Variación en el perfil de la temperatura con el tiempo de operación en un reactor de lecho fijo para la síntesis del amoníaco. *[Reproducido con autorización de A. V. Slack, H. Y. Allgood, y H. E. Maune, Chem. Eng. Progr., 49, 393 (1953).]*

de la TVA* para la síntesis de amoníaco. Este tipo de temperatura máxima (punto caliente) es característico de una reacción exotérmica en un reactor tubular (Cap. 5).

Como se mencionó en los Caps. 1 y 5, pueden emplearse otros medios de enfriamiento además de circular fluido alrededor del tubo catalizador. Dividir el reactor en partes, con interenfriadores entre cada una de ellas (véase la Fig. 13-3), es un procedimiento de uso común. Otra posibilidad que ha trabajado satisfactoriamente para reacciones con una cantidad moderada de calor de reacción, tales como la deshidrogenación del buteno, consiste en agregar una gran cantidad de un componente inerte (vapor) a la mezcla reaccionante.

El método particular que se emplee para enfriar (o calentar) el reactor de lecho fijo, depende de cierto número de factores: costo de construcción, costo de operación, mantenimiento, y características especiales de la reacción, tales como la magnitud de *AH.* Por ejemplo, el calor de la reacción en la oxidación del naftaleno es tan alto, que el empleo de tubos enfriados exteriormente es el único medio de prevenir las temperaturas excesivas en el equipo de lecho fijo. En la oxidación del dióxido de azufre, el calor de la reacción es mucho menor y permite el empleo de depósitos de lechos catalizadores mucho menos caros y de gran diámetro, que trabajan adiabáticamente y se colocan en serie, con interenfriadores externos para eliminar el calor desprendido. En la deshidrogenación del buteno, el calor de la reacción es tam-

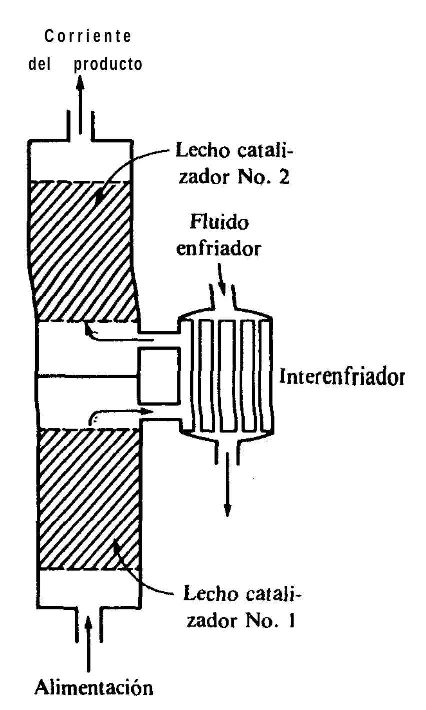


Fig. 13-3 Reactor dividido con un interenfriador entre los lechos del catalizador.

* Tennessee Valley Authority, agencia gubernamental que produce energía y sustancias químicas en el estado de Tennessee, E.U.A. (N. del T.)

bién relativamente bajo, se suerte que no es necesario emplear tubos de catalizador de diámetro pequeño. Aqui es posible utilizar cambiadores de calor externos (la reacción es endotérmica y debe suministrarse calor para mantener la temperatura) y es satisfactorio el diseño de un sistema que alterne las secciones de la reacción adiabática con intercambiadores de calor. Sin embargo, en este caso hay varias ventajas auxiliares que podrían obtenerse añadiendo un material inerte caliente (vapor de agua) para proporcionar la energía. El efecto amortiguador de las moléculas de vapor de agua reduce la polimerización del butadieno. Asimismo, el vapor reduce la presión parcial de los hidrocarburos y se logra mejorar el rendimiento en el equilibrio de esta reacción.

Debe observarse que todos los equipos mencionados para el intercambio de energía tienen como objetivo evitar las temperaturas excesivas o mantener un nivel de temperatura adecuado; es decir, son intentos que se encaminan a lograr una operación isotérmica del reactor. La necesidad de obtener una operación isotérmica se deriva de muchas razones. Una de ellas se ilustra en el proceso de la oxidación del naftaleno. En este sistema es necesario el control de la temperatura para evitar la oxidación completa, esto es, la producción de dióxido de carbono y agua en lugar de anhídrido ftálico. Esta es una situación común en reacciones de oxidación parcial. La oxidación del etileno por medio del aire, es otro ejemplo de esta situación. Otra razón frecuente para evitar las temperaturas excesivas es prevenir la disminución de la actividad del catalizador: Los cambios en la estructura de las partículas del catalizador sólido a medida que se aumenta la temperatura, pueden reducir la actividad del catalizador y acortar su vida útil. Por ejemplo, el catalizador de óxido de hierro de la reacción de síntesis del amoníaco, muestra una disminución de actividad más rápida cuando la unidad de síntesis se opera por encima del intervalo normal de temperatura de 400 a 550 “C.

La razón para limitar la temperatura en la oxidación del dióxido de azufre se basa en dos factores: una temperatura excesiva disminuye la actividad del catalizador, según ya se dijo; además, los rendimientos en el equilibrio se ven adversamente afectados con aumentos en la temperatura. Este último punto es de gran importancia para explicar la necesidad de controlar el nivel de temperatura en la deshidrogenación del buteno. Hay otros factores, como las propiedades físicas del equipo, que pueden requerir la limitación del nivel de temperatura. Por ejemplo, en reactores operados a muy alta temperatura, particularmente bajo presión, puede ser necesario enfriar el tubo del reactor para evitar el acortamiento de la vida del propio tubo.

El problema de la regeneración del catalizador para recuperar su actividad, puede ser muy serio en el caso de reactores de lecho fijo. En la mayoría de los casos, el catalizador es muy valioso para ser desechado. Si la actividad del catalizador disminuye con el tiempo pueden hacerse necesarias regeneraciones muy frecuentes. Aun en casos en los cuales el costo sea tan bajo que no se requiera regeneración, el procedimiento de parar y arrancar el equipo para el cambio del catalizador puede ser una operación muy costosa. Si esto se hace necesario a intervalos frecuentes, todo el proceso puede resultar antieconómico. El límite económico exacto del tiempo requerido entre paros depende de los procesos en particular, pero, en general, si la actividad no puede mantenerse por un periodo de varios meses, el costo de paros y arranques probablemente será prohibitivo. Por supuesto, la regeneración *in situ* es una forma de solventar esta dificultad. Esto requiere uno o más reactores adiciona-

les si se quiere tener una operación continua, aumentándose el costo inicial de la instalación. Los sistemas de reactores de lecho fijo de más éxito son aquéllos en donde la actividad del catalizador se mantiene por mucho tiempo sin regeneración. El reactor de lecho fijo requiere un mínimo de equipo auxiliar y es particularmente apropiado para unidades comerciales pequeñas.

Para prolongar el tiempo entre regeneraciones y paros, el tubo del reactor debe fabricarse de mayor longitud que la requerida. Por ejemplo, supongamos que es necesaria una longitud de 3 pies para aproximarse a la conversión del equilibrio con un catalizador nuevo de alta actividad. El reactor puede construirse con tubos de 10 pies de largo. Inicialmente, la conversión deseada se obtendrá en los primeros 3 pies. A medida que la actividad del catalizador descienda, la sección del lecho *en* la cual la reacción se efectúa casi completamente, se desplazara hacia arriba en el tubo, hasta que finalmente se llegue a desactivar la longitud total. Esta técnica puede emplearse solamente con ciertos tipos de reacciones y ha tenido mucho éxito en la síntesis del amoníaco.

13-2 Bosquejo del problema de diseño

La velocidad total de reacción indica el grado de verificación de la reacción en cualquier punto del reactor, en términos de las concentraciones y temperatura ***globales.*** Para evaluar temperaturas y concentraciones, se formulan ecuaciones de conservación de la masa y la energía del tipo de las Ecs. (3-1) y (5-1) para el fluido que se desplaza a través de un lecho de gránulos catalíticos. La resolución de estas ecuaciones proporciona la temperatura y las concentraciones en cualquier punto, incluyendo la salida del reactor. En el diseño de reactores de lecho fijo, se supone que todas las propiedades son constantes en un elemento de volumen asociado con un solo granulo catalítico. Esto significa que la velocidad total es la misma dentro del elemento de volumen. Para resolver las ecuaciones de conservación se pueden usar dos métodos. El enfoque más común consiste en suponer que el elemento de volumen es suficientemente pequeño con respecto a la totalidad del reactor. Entonces, la temperatura y las concentraciones se consideran como funciones continuas de la posición en el reactor y las expresiones de conservación se transforman en ecuaciones diferenciales. Este es el método que se usara en los ejemplos de este capítulo. El segundo método[2] considera que el elemento de volumen (asociado con un gránulo catalítico) es una celda individual o etapa finita, dentro de la cual el mezclado es completo y se obtienen así propiedades uniformes. El reactor se visualiza como un conjunto interconectado de dichas celdas. Se supone que la transferencia de masa y energía entre las celdas se verifica exclusivamente por el flujo del sistema reaccionante de una celda a otra adyacente. Con este procedimiento, las expresiones de conservación de la masa y la energía se transforman en una serie de ecuaciones algebraicas (de incrementos).

Cuando existen gradientes de temperatura en el reactor, no es posible resolver analíticamente las ecuaciones diferenciales o de incrementos. El proceso de diseño

[2] El modelo de celdas de mezclado o etapas finitas ha sido descrito por H. A. Deans y L. Lapidus [*AIChE J.*, 6, 656, 663 (1960)] y por M. L. McGuire y L. Lapidus [*AIChE J.*, II, 85 (1965)].

requiere soluciones numéricas con procedimientos por etapas. Se hace necesaria la computación. El método se ilustra en las Secs. 13-4 a 13-6.

La complejidad del problema de diseño depende primordialmente del tipo (radial o axial) y la magnitud de la variación de temperatura en el reactor. Los reactantes suelen entrar al lecho catalítico a temperatura y composición uniformes, pero a medida que se desplazan por el lecho y se verifica la reacción, el calor de reacción resultante y el intercambio de calor con el medio circundante puede causar variaciones de temperatura, tanto longitudinales como radiales. La severidad de estas variaciones depende de la magnitud del calor de reacción y del intercambio calorífico con los alrededores. En el caso más simple, la totalidad del reactor opera con régimen isotérmico y no hay variación de la velocidad axial en la dirección radial. La velocidad total es una función de la concentración exclusivamente. Además, las concentraciones sólo varían en la dirección axial. Se puede usar un modelo *unidimensionai* para desarrollar las ecuaciones de conservación de la masa, tal como se describe en la Sec. 13-3. Algunas veces es posible aplicar una solución analítica a la conversión en la corriente de salida (véase el Ej. 13-2).

Es poco frecuente en la practica lograr una operación isotérmica. Para ello, el calor de reacción debe ser muy bajo (como en las reacciones de isomerización) o bien la concentración de reactantes tiene que ser muy baja (como en la eliminación de contaminantes del agua o del aire mediante una oxidación). Sin embargo, en los reactores a gran escala, frecuentemente se logra una operación muy cercana a la adiabática. Este es otro caso para el que se puede emplear el modelo unidimensional, pero se requieren las ecuaciones de conservación tanto de masa como de la energía, para describir la conversión en la dirección axial. El procedimiento de diseño se discute en la Sec. 13-4 y se ilustra en el Ej. 13-3.

La dificultad mayor se origina cuando debe tomarse en cuenta la transferencia de calor a través de la pared del reactor. Este tipo de operación se presenta cuando es necesario suministrar o eliminar calor a través de la pared, y la velocidad de transferencia de energía no es suficiente para aproximarse a la operación isotérmica. Es un hecho bastante frecuente en los reactores de lecho fijo comerciales, debido a su tamano y a que las velocidades del fluido deben ser suficientemente bajas para lograr el tiempo de residencia requerido. La presencia de los gránulos catalíticos impide que haya suficiente turbulencia y mezclado para obtener perfiles de concentración y temperatura uniformes. La concentración, la temperatura y la velocidad total variarán tanto en la dirección radial como en la axial. Se requiere un modelo *bidimensional* para contar con una formulación correcta de las ecuaciones de conservación. En la Sec. 13-6 se discute y se ilustra un modelo bidimensional relativamente simple. Se puede lograr una solución aproximada más simple cuando se supone que la totalidad de la variación radial de la temperatura está concentrada en una capa delgada del fluido adyacente a la pared del reactor. Entonces, con la suposición de flujo tapón, la temperatura será uniforme en todo el radio del reactor, excepto por la variación drástica en la pared. Además, *no* habrá gradientes radiales de concentración. Tal como se ilustra en la Sec. 13-5, para esta solución aproximada se puede usar un modelo unidimensional. El tiempo de computadora que se requiere para determinar los perfiles de temperatura y concentración cuando se toman en cuenta los gradientes radiales, depende del tipo de modelo bidimensional que se use. Este tema se trata bre-

vemente en la Sec. 13-6. El método que se sigue en este texto de introducción consiste en ilustrar los conceptos con modelos relativamente simples, proporcionando las referencias para métodos más avanzados.[3]

No hemos mencionado la caída de presión en los reactores de lecho fijo. En la mayor parte de los casos, Δp es pequeña con respecto a la presión total, por lo que se justifica ignorar sus efectos. No obstante, para reacciones gaseosas a presiones bajas, la variación de presión puede afectar a la velocidad total en forma significativa. Además, se necesita el valor de Δp para diseñar el equipo de bombeo. La caída de presión en lechos empacados puede estimarse con la ecuación de Ergun.[4]

REACTORES DE LECHO FIJO ISOTERMICOS Y ADIABATICOS

13-3 Operación isotérmica

En el Cap. 4 se usó el modelo de flujo tapón como base de diseño para reactores homogéneos de flujo tubular. La expresión que se usa para calcular la conversión en la corriente efluente es la Ec. (3-18). Se vera que es posible usar las mismas ecuaciones y él mismo sistema de cálculo para reactores de lecho fijo, siempre y cuando el comportamiento de flujo tapón sea una suposición válida. Solamente es necesario reemplazar la velocidad de reacción homogénea de dichas ecuaciones, con la velocidad total de la reacción catalítica y usar la masa del catalizador en vez del volumen del reactor. En el caso isotérmico, las desviaciones con respecto al comportamiento de flujo tapón, tienen su origen en las variaciones de velocidad axial en la dirección radial y en la dispersión axial. La variación axial de velocidad conduce a una distribución del tiempo de residencia y lo mismo sucede con la dispersión axial. En el Cap. 6 se discutieron 10s efectos de estas desviaciones al comportamiento de flujo tapón sobre la conversión. En los reactores de lecho fijo, estos efectos suelen ser pequeños para las condiciones isotérmicas, por lo que las ecuaciones de flujo tapón son satisfactorias. Sin embargo, en los reactores no isotérmicos, las desviaciones son potencialmente altas y es necesario tomar en cuenta las variaciones, especialmente las radiales. Por consiguiente, consideraremos primero la forma bidimensional de la ecuación de conservación de la masa, para presentar después la versión unidimensional de flujo tapón que es la que suele aplicarse en condiciones isotérmicas.

En la Fig. 13-4 se muestra una sección de un reactor catalítico de lecho fijo. Considérese un elemento pequeño de volumen de radio r, anchura Δr y altura Δz, a través del cual la mezcla reaccionante fluye isotérmicamente. Supóngase que la difusión radial y la longitudinal pueden expresarse por medio de la ley de Fick, con $(D_e)_r$

---

[3] Las principales referencias de estudios de diseño para reactores de lecho fijo son: V. Hlavacek y J. Votruba en "Chemical Reactor Theory", Leon Lapidus y Neal R. Amundson (eds.), Cap. 6, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1977); G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem.*, **59(2)**, 18 (1967); J. Beek, *Adv. Chem. Eng.*, 3, 303 (1962).

[4] S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 89 (1952); D. Mehta y M. C. Hawley, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, 8, 280 (1969).

y $(D_e)_L$ como las difusividades *efectivas*[5] basadas en el área total (vacía y no vacía) perpendicular a la dirección de la difusión. El volumen del elemento, que es $2\pi r$ Ar Az, contiene tantos gránulos catalíticos como el fluido que los rodea. La concentración de la fase fluida es constante dentro del elemento y se conoce la velocidad total en términos de esta concentración global del fluido. La velocidad axial del fluido reaccionante puede variar en dirección radial. Se describirá como una velocidad de flujo superficial local $u(r)$, basada en el área total (vacía y no vacía) de la sección transversal.

Ahora aplicamos la Ec. (3-1) para obtener una expresión de conservación de la masa del reactante en el elemento de volumen. El resultado en forma diferencial para estado estable es

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r(D_e)_r\frac{\partial C}{\partial r}\right) + r\frac{\partial}{\partial z}\left(-uC + (D_e)_L\frac{\partial C}{\partial z}\right) - \mathbf{r}_p\rho_B r = 0 \qquad (13\text{-}1)$$

donde r_p = velocidad *total* de desaparición del reactante por unidad de masa del catalizador

ρ_B = densidad del catalizador en el lecho

u = flujo superficial en la dirección axial

Si las difusividades no son sensibles con respecto a *ro* z y el flujo no es una función de z,[6] la Ec. (13-1) puede escribirse como

$$(D_e)_r\left(\frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right) - u\frac{\partial C}{\partial z} + (D_e)_L\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \mathbf{r}_p\rho_B = 0 \qquad (13\text{-}2)$$

Si la velocidad varía con z (debido a cambios de temperatura o del número de moles en la reacción gaseosa), debe usarse la Ec. (13-1). Si la concentración que entra al re-

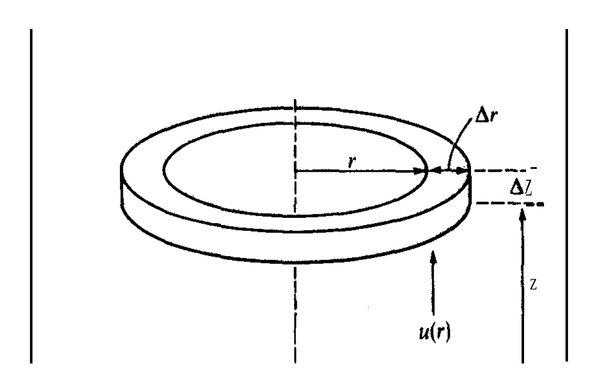


Fig. 13-4 Elemento anular en un reactor catalítico de lecho fijo.

[5] Estas difusividades incluyen las contribuciones molecular y turbulenta. En los lechos fijos existe algo de convección incluso a bajas velocidades.

[6] Este requerimiento se satisface cuando la densidad del fluido es constante; esto es, cuando prevalecen condiciones isotérmicas para una mezcla reaccionante en fase fluida, y condiciones isotérmicas y constancia del flujo molar total cuando se trata de una mezcla de gases.

actor es C_0 y no hay dispersión axial en la línea de alimentación, las condiciones límite para la Ec. (13-2) son:

$$\frac{dC}{dz} = 0 \qquad \text{para } z = L \qquad (13\text{-}3)$$

$$uC_0 = -(D_e)_L\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{>0} + u(C)_{>0} \qquad \text{cuando } z = 0 \text{ para todos los valores de } r \qquad (13\text{-}4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \qquad \text{cuando } r = r_0 \text{ para todos los valores de } z \qquad (13\text{-}5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \qquad \text{cuando } r = 0 \text{ para todos los valores de } z \qquad (13\text{-}6)$$

Resulta instructivo escribir la Ec. (13-2) en forma adimensional, introduciendo la conversión x y las coordenadas adimensionales r^* y z^* basadas en el diámetro del gránulo catalítico:

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \qquad (13\text{-}7)^7$$

$$r^* = \frac{r}{d_P} \qquad (13\text{-}8)$$

$$z^* = \frac{z}{d_P} \qquad (13\text{-}9)$$

En términos de estas variables, la Ec. (13-2) toma la forma

$$-\frac{1}{\text{Pe}_r}\left[\frac{1}{r^*}\frac{\partial x}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 x}{(\partial r^*)^2}\right] + \frac{\partial x}{\partial z^*} - \frac{1}{\text{Pe}_L}\frac{\partial^2 x}{(\partial z^*)^2} - \frac{\mathbf{r}_P \rho_B d_P}{C_0 u} = 0 \qquad (13\text{-}10)$$

donde

$$\text{Pe}_r = \frac{u d_P}{(D_e)_r} \qquad (13\text{-}11)$$

$$\text{Pe}_L = \frac{u d_P}{(D_e)_L} \qquad (13\text{-}12)$$

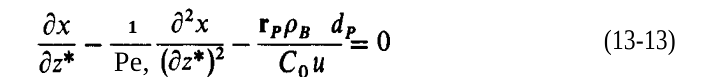
La Ec. (13-10) muestra que la conversión depende del grupo adimensional de la velocidad de reacción $\mathbf{r}_p \rho_B d_p / C_0 u$ y de los números de Peclet radial y axial, definidos por las Ecs. (13-11) y (13-12).

Cuando la velocidad de flujo u varía con respecto a la ***localización radial, se*** necesitará una resolución numérica de la Ec. (13-10) o de la Ec. (13-2). Las velocidades

[7] Para que esta ecuación sea válida en una reacción gaseosa, es necesario que no haya cambios en el flujo molal total y que prevalezcan condiciones de operación isotérmicas.

axiales varían con respecto a la posición radial en los lechos fijos. El perfil típico[8] es plano en el centro del tubo, aumenta ligeramente hasta que se llega a una velocidad máxima a una distancia de un diámetro de gránulo de la pared, y después disminuye rápidamente a cero en la pared. Los gradientes radiales san una función de la relación del diámetro del tubo al del gránulo. Excluyendo el valor cero en la pared, la desviación entre la velocidad real a cualquier radio y el valor promedio para la totalidad del tubo, es pequeña cuando $d/d_p > 30$.

Se han medido[9] números de Peclet radiales, y en la Fig. 13-5 se muestran algunos de los resultados. Por encima de un número de Reynolds modificado, $d_p G/u$ de aproximadamente 40, Pe es independiente de la velocidad de flujo y tiene una magnitud aproximada de 10. Tal como se señaló en la Sec. 13-2, los dos términos que involucran a los gradientes radiales en la Ec. (13-10) son generalmente pequeños para condiciones isotérmicas. La única forma[10] en que se pueden presentar gradientes de concentración es por medio de la variación de la velocidad con r. Además, el valor de Pe_r, relativamente grande, reduce aún más la magnitud de estos dos términos. Si los despreciamos, la Ec. (13-10) se reduce a



$$\frac{\partial x}{\partial z^*} - \frac{1}{Pe_,}\frac{\partial^2 x}{(\partial z^*)^2} - \frac{r_P \rho_B}{C_0 u}\frac{d_P}{} = 0 \qquad (13\text{-}13)$$

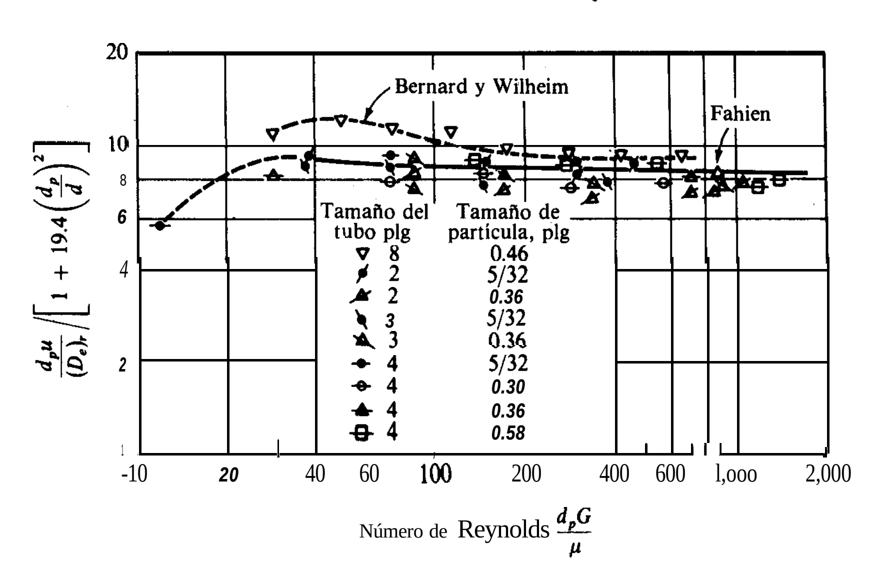


Fig. 13-5 Correlación del número promedio de Peclet, $d_p u/(D_e)_r$, con el número de Reynolds y d_p/d.

[8] C. E. Schwartz y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, *45*, 1209 (1953).

[9] R. W. Fahien y J. M. Smith, *AIChE J.*, 1, 28 (1955); C. L. de Ligny, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1175 (1970).

[10] Nótese que esto no es cierto cuando existen gradientes de temperatura radiales. En tal caso, la velocidad puede variar significativamente con r, y se presentan grandes gradientes de concentración. Bajo estas condiciones se usan los datos de la Fig. 13-5 descritos en el Ej. 13-7.

o, en forma dimensional,

$$-u\frac{\partial C}{\partial z}+(D_e)_L\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}-\mathbf{r}_P\rho_B=0 \tag{13-14}$$

Esta expresión todavía incluye el efecto de la dispersión longitudinal. Es idéntica a la Ec. (6-43), excepto que la velocidad para una reacción homogénea ha sido reemplazada con la velocidad total $\mathbf{r}_p\rho_B$ por unidad de volumen para una reacción catalítica heterogénea. En la Sec. 6-9 se resolvió la Ec. (6-43) en forma analítica para una cinética de primer orden, para obtener la Ec. (6-47). Por tanto, el resultado puede adaptarse a los reactores catalíticos de lecho fijo. La velocidad *total* de primer orden sería

$$\mathbf{r}_p = k_o C \qquad \text{moles g/(s)(g catalizador)} \tag{13-15}$$

donde k_o es la constante de velocidad para el catalizador en el lecho. La solución de la Ec. (13-14) es la misma que la de la Ec. (6-47), pero en lugar de la Ec. (6-48) tenemos

$$\beta=\left(1+4k_0\rho_B\frac{(D_e)_L}{u^2}\right)^{1/2} \tag{13-16}$$

Si la ecuación de la velocidad catalítica no fuera de primer orden, sería necesario proceder a la resolución numérica de la Ec. (13-14) con las Ecs. (13-3) y (13-4).

Para utilizar la Ec. (6-47) o las soluciones de la Ec. (13-14) para otras cinéticas, se requiere la difusividad axial $(D_e)_L$, así como la velocidad global. Se ha llegado a medir $(D_e)_L$ tanto para gases como para líquidos fluyendo a través de lechos fijos. Los datos experimentales de McHenry y Wilhelm[11] (para gases) y las predicciones teóricas[12] indican que, para números de Reynolds superiores a 10, Pe_L = 2. Para líquidos,[13] Pe_L es menor, en especial cuando los números de Reynolds son bajos. Existe una correlación mas detallada[14] que incluye la porosidad del lecho y el número de Schmidt.

La importancia del término de dispersión longitudinal en la Ec. (13-14) depende de la longitud L del reactor, de la difusividad efectiva y de la velocidad. Para velocidades muy bajas (Re < 1) en reactores muy cortos, la dispersión longitudinal puede ser significativa cuando la conversión no es muy baja.[15] Con otras condiciones, la dispersión puede despreciarse. Entonces, la Ec. (13-14) toma la forma

$$-u\frac{dC}{dz}=\mathbf{r}_P\rho_B \tag{13-17}$$

[11] K. W. McHenry, Jr. y R. H. Wilhelm, *AIChE J.*, *3*, *83* (1957).

[12] R. Aris y N. D. Amundson, *AIChE J.*, *3*, *280* (1957).

[13] J. J. Carberry y R. H. Bretton, *AIChE J.*, 4, 367 (1958); E. J. Cairns y J. M. Prausnitz, *Chem. Eng.Sci.*, 12, 20 (1960).

[14] D. J. Gunn, *Chem. Eng., No.* 219, 153 (1968).

[15] Los criterios usados para despreciar la dispersión axial en reactores isotérmicos y adiabáticos pueden consultarse en Carberry y Wendel [*AIChE J.*, 9, 129 (1963)], Hlavecek y Marek [*Chem. Eng. Sci.*, 21, 501 (1966)] y Levenspiel y Bischoff [*Adv. Chem. Eng.*, *4*, *95* (1963)].

Multiplicando el numerador y el denominador por el área de sección transversal del reactor se obtiene

$$-Q\frac{dC}{dV} = \mathbf{r}_P \rho_B$$

o

$$\frac{V}{Q} = -\frac{1}{\rho_B}\int_{C_0}^{C}\frac{dC}{\mathbf{r}_P} = \frac{C_0}{\rho_B}\int_{C_0}^{C}\frac{dx}{\mathbf{r}_P} \tag{13-18}$$

Puesto que $V\rho_B$ es la masa del catalizador en el reactor y $C_0 Q = F$, otra forma posible, que también es aplicable a una densidad de fluido variable, es la Ec. (12-2):

$$\frac{W}{F} = \int\frac{dx}{\mathbf{r}_P} \tag{12-2}$$

La Ec. (12-2) es la misma forma de la Ec. (3-18). La aplicación de estas ecuaciones al diseño de reactores es la misma que se estudió en el Cap. 4, como en el caso del Ej. 4-7.

Ejemplo 13-1. Derive la Ec. (13-2) empezando con la ecuación de conservación de la masa de punto (ecuación de continuidad) para la especiej en el sistema reaccionante:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla \cdot D_e(\nabla C_j) + \nabla \cdot (C_j\mathbf{v}) = \sum_i \mathbf{r}_{ij} \tag{A}$$ [16]

donde $\mathbf{r}_i$ *es* la velocidad *deproducción* de la especiej, mediante la reacción *i*, por unidad de volumen del reactor. Obsérvense las suposiciones involucradas.

SOLUCIÓN: Para estado estable, $(\partial C_j/\partial t = 0$. En las coordenadas cilíndricas de un reactor tubular, el componente radial de velocidad sera cero y podemos suponer una simetría angular. Entonces, la divergencia del flujo específico convectivo de j es

$$\nabla \cdot (C_j\mathbf{v}) = \frac{\partial}{\partial z}(C_j v_z) \tag{B}$$

donde v_z es ahora la velocidad en la dirección axial. En coordenadas cilíndricas, la divergencia del gradiente del flujo específico de difusión es

$$\nabla \cdot D_e(\nabla C_j) = \frac{\partial}{\partial z}\left[(D_e)_L\left(\frac{\partial C_j}{\partial z}\right)\right] + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r(D_e)_r\frac{\partial C}{\partial r}\right] \tag{C}$$

[16] Para la obtención de la ecuación de continuidad de la especie, pueden consultarse referencias de textos de fenómenos de transporte, tales como R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Pág. 556, John Wiley & Sons, New York (1960).

Para una reacción, y en términos de la velocidad global de desaparición por unidad de masa, $\mathbf{r}_p$,

$$\sum \mathbf{r}_{ij} = -\rho_B \mathbf{r}_p \tag{D}$$

Sustituyendo las Ecs. (B) a (D) en la Ec. (A) se obtiene

$$-\frac{\partial}{\partial z}\left[(D_e)_L\left(\frac{\partial C_j}{\partial z}\right)\right] - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r(D_e)_r\frac{\partial C}{\partial r}\right] + \frac{\partial}{\partial z}(C_j v_z) = -\rho_B \mathbf{r}_p \tag{E}$$

Finalmente, si las difusividades axial y radial no son sensibles a r o z, y si la velocidad no es una función de z, la Ec. (E) se transforma en

$$-(D_e)_r\left(\frac{1}{r}\frac{\partial C_j}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2}\right) + v_z\frac{\partial C_j}{\partial z} - (D_e)_L\frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} + \rho_B \mathbf{r}_p = 0 \tag{F}$$

Esta expresión es idéntica a la Ec. (13-2) donde se usó u, en lugar de v_z, para representar a la velocidad en la dirección axial.

Hemos mencionado que en este capítulo se supone que se conoce la velocidad total en base a los métodos de los Caps. 9 a ll. Es decir, la velocidad se ha combinado con las velocidades de transporte externo e intragranular para obtener la velocidad total en función de las concentraciones y temperatura globales. Sin embargo, quizá resulta útil ilustrar cómo se combinan todos los efectos individuales de transporte para predecir el funcionamiento del reactor. Para condiciones isotérmicas y cinéticas de primer orden, es posible obtener una solución analítica simple que represente con gran claridad el efecto de la dispersión axial, del transporte de masa fluido-partícula, de la difusión intragranular y de la reacción intrínseca. Esto se hace en el Ej. 13-2.

Ejemplo 13-2. Considérese una reacción irreversible de primer orden que se verifica en la superficie interior de los poros de partículas catalíticas de un reactor de lecho fijo. Suponga una operación isotérmica y el modelo de dispersión para una mezcla reaccionante que fluye a través del lecho. La concentración de reactante en la alimentación es C_0. Obtenga una ecuación para la conversión en el efluente del reactor. ¿Cómo se simplificaría esta ecuación si:

(*a*) la resistencia a la difusión intragranular no fuera importante?
(6) la resistencia a la transferencia de masa fluido-partícula (o externa no fuera importante?
(c) la velocidad global estuviera controlada por la reacción intrínseca en un centro catalítico interno?
(*d*) la dispersión axial no fuera importante (condiciones de flujo tapón)?

(e) fueran aplicables tanto la condición (c) como la (*d*)?

SOLUCIÓN:

A. Reacción intrínseca y difusión intragranular. La velocidad de la reacción intrínseca por unidad de masa de catalizador es

$$\mathbf{r} = k_1 C' \tag{A}$$

donde la prima de C designa a la concentración ***intragranular.*** La ecuación de conservación de la masa en el interior de la partícula (que se supone esférica) está dada por la Ec. (11-46). Su solución proporciona el perfil de concentraciones [Ec. (11-49)]. Esto, a su vez, puede usarse y así expresar la velocidad de reacción para la totalidad de la partícula, $\mathbf{r}_p$, en términos de la concentración C'_s (que es igual a C_s) en la superficie externa dé la partícula. El resultado de $\mathbf{r}_p$ es la Ec. (11-53), que puede escribirse como

$$\mathbf{r}_p = \eta k_1 C_s = \frac{1}{\Phi_s}\left[\frac{1}{\tanh 3\Phi_s} - \frac{1}{3\Phi_s}\right] k_1 C_s \tag{11-53}$$

Esta expresión combina los efectos de la reacción intrínseca y de la difusión intragranular para la velocidad de una partícula (por unidad de masa de catalizador) en términos del módulo de Thiele Φ_s.

B. Transferencia externa de masa. El siguiente paso es expresar $\mathbf{r}_p$ en términos de la concentración global; esto es, transformar la Ec. (11-53) a una forma en base a C_b en vez de C_s, con lo cual se obtiene una expresión para la velocidad total. Esto se hace igualando la velocidad de transferencia de masa del gas global a la superficie catalítica con la velocidad de reacción, tal como se discutió en el Cap. 10 (y se ilustró en el Ej. 11-8). Igualando las Ecs. (10-1) y (11-53),

$$k_m a_m (C_b - C_s) = \eta k_1 C_s \tag{B}$$

donde a_m, el área superficial externa por unidad de masa, es $6/d_p \rho_p$ para una partícula esférica de diámetro d_p y densidad ρ_p.

Eliminando C_s de las Ecs. (11-53) y (B) para expresar $\mathbf{r}_p$ en términos de C_b se obtiene

$$\mathbf{r}_p = \left[\frac{1}{d_p \rho_p / 6k_m + 1/\eta k_1}\right] C_b \tag{C}$$

C. Modelo de reactor. Para el modelo de dispersión, la expresión de la conservación de la masa es la Ec. (13-14), con $\mathbf{r}_p$ dado por la Ec. (C). Tal como ya se hizo notar, la solución de la Ec. (13-14) con sus condiciones límite es la Ec. (6-47) con β dada por la Ec. (13-16). Por consiguiente, la conversión x en el efluente es

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_b = 1 - x$$

$$= \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{uL}{(D_e)_L}(1-\beta)\right] - (1-\beta)^2 \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{uL}{(D_e)_L}(1+\beta)\right]} \quad \text{(D)}$$

donde

$$\beta = \left(1 + 4k_o\rho_B \frac{(D_e)_L}{u^2}\right)^{1/2} \quad \text{(E)}$$

La comparación de las Ecs. (13-15) y (C) muestra que la constante de velocidad total es

$$k_o = \frac{1}{d_p\rho_p/6k_m + 1/\eta k_1} \quad \text{(F)}$$

La Ec. (F) puede escribirse en términos adimensionales multiplicándola por $d_p\,\rho_B/u$ para obtener

$$\frac{k_0\, d_p\rho_B}{u} = \left[\frac{1}{S} + \frac{1}{\eta\Lambda}\right]^{-1} \quad \text{(G)}$$

donde $S = \dfrac{6\rho_B k_m}{\rho_p u}$ parámetro de transferencia de masa (H)

$\Lambda = \dfrac{k_1\rho_B\, d_p}{u}$; parámetro de la reacción intrínseca (I)

Entonces, β puede expresarse en términos de estos parámetros y del número de Peclet , Pe_L :

$$\beta = \left[1 + 4\left(\frac{1}{S} + \frac{1}{\eta\Lambda}\right)^{-1}\left(\frac{u}{d_p}\right)\frac{(D_e)_L}{u^2}\right]^{1/2} = \left[1 + 4\left(\frac{1}{S} + \frac{1}{\eta\Lambda}\right)^{-1}\frac{1}{Pe_L}\right]^{1/2} \quad \text{(J)}$$

Finalmente, la Ec. (D) puede expresarse en términos de Pe_L

$$1 - x = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 \exp\left[-\frac{1}{2}(L/d_p)\,Pe_L(1-\beta)\right] - (1-\beta)^2 \exp\left[-\frac{1}{2}(L/d_p)\,Pe_L(1+\beta)\right]} \quad \text{(K)}$$

La Ec. (K) es la solución buscada, que expresa la conversión en términos del parámetro de dispersión axial Pe_L y, a través de β, en términos de S, A y el parámetro de difusión intragranular (el factor de efectividad η). Obsérvese que el producto $L/d_p\,(Pe_L) = Lu(D_e)_L$ es un número de Peclet basado en la longitud L. Esto indica que la importancia de la dispersión axial depende de la longitud del reactor.

(*a*) Si la difusión intragranular no es importante, el valor de η en la Ec. (J) es igual a la unidad.

(b) Si la difusión externa no es importante, k_m resulta relativamente alta; entonces, S es mucho mayor que $\eta\Lambda$ y la Ec. (J) para β se transforma en

$$\beta = (1 + 4\eta\Lambda/\text{Pe}_L)^{1/2} \tag{L}$$

(c) Si la cinética intrínseca controla a la velocidad global, $k_o = k_1$; esto equivale a despreciar las resistencias a la transferencia de masa, tanto interna como externa. Entonces, la Ec. (J) se transforma en

$$\beta = (1 + 4\Lambda/\text{Pe}_L)^{1/2} \tag{M}$$

(*d*) Si la dispersión axial no es importante, Pe_L es muy grande y $\beta \to 1$ .O. Entonces, la Ec. (K) resulta indeterminada. Sin embargo, la Ec. (13-17) resulta aplicable y puede integrarse directamente con el valor de $\mathbf{r}_p$ dado por la Ec. (13-15):

$$-u\frac{dC_b}{dz} = k_0 C_b \rho_B$$

o en forma integrada,

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_b = \exp\left(-k_0\rho_B L/u\right) \tag{N}$$

Sustituyendo k_o por la Ec. (F).

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_b = 1 - x = \exp\left(-\frac{\rho_B L/u}{d_p\rho_p/6k_m + 1/\eta k_1}\right)$$

o bien, en términos de parametros adimensionales,

$$1 - x = \exp\left[-\frac{L/d_p}{(1/S) + (1/\eta\Lambda)_1}\right] \tag{P}$$

Este es el resultado que se obtuvo también en el Ej. 12-1, en el que se interpretaron datos experimentales de conversión en términos de un modelo de flujo tapón que incluía las transferencias de masa externa e intragranular. Las Ecs. (1) para la velocidad global y (K) para la concentración del efluente en el Ej. 12-1, son de la misma forma que las Ecs. (C) y (P) de este ejemplo.

(e) Si la dispersión axial no es importante y la cinética intrínseca controla a la velocidad global, se puede aplicar la Ec. (P) con $S \to \infty$ y $\eta \to 1$. Por consiguiente,

$$1 - x = \exp\left[-(\Lambda L/d_p)\right] = \exp\left[-\left(\frac{k_1 \rho_B L}{u}\right)\right] \tag{Q}$$

En esta ecuación, la única constante de velocidad corresponde a la cinética intrínseca. La Ec. (Q) es análoga a la Ec. (4-18) desarrollada para un flujo ideal (flujo tapón) en un reactor tubular para una reacción homogénea de primer orden.

13-4 Operación adiabática

Los reactores de gran diámetro o bien aislados se aproximan más a la operación adiabática que a la isotérmica. Por consiguiente, un modelo unidimensional adiabático puede ser una buena representación del comportamiento real. Con este modelo, como en el caso de la operación isotérmica, los gradientes radiales de concentraciones y temperatura suelen ser pequeños, pues su causa radica exclusivamente en la variación radial de la velocidad axial.

Si se incluye la dispersión axial del calor, la ecuación bidimensional de conservación de la energía es

$$(k_e)_r\left(\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\right) - (u\rho)c_p\frac{\partial T}{\partial z} + (k_e)_L\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - r_p\rho_B(\Delta H) = 0 \tag{13-19}$$

Esta expresión es análoga a la Ec. (13-2) para la transferencia de masa e implica los mismos tipos de suposiciones. Se obtiene de la Ec. (5-1) incluyendo términos para la transferencia axial y radial de calor. Las cantidades $(k_e)_r$ y $(k_e)_L$ son conductividades térmicas *efectivas* en las direcciones radial y axial y son análogas a $(D_e)_r$ y $(D_e)_L$.

Para el modelo *adiabático*, el término de dispersión radial desaparece, por lo que la Ec. (13-9) se transforma en

$$-u\rho c_p\frac{\partial T}{\partial z} + (k_e)_L\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad r_p\rho_B(\Delta H) = 0 \tag{13-20}$$

Esto es análogo a la expresión de la conservación de la masa [Ec. (13-14)].

El término de dispersión axial[17] en la ecuación de conservación de la energía puede ser más importante[18] que la dispersión axial de la masa. Sin embargo, para las velocidades relativamente altas y las grandes profundidades de lechos que existen en los reactores comerciales, es normal que se desprecie la dispersión axial tanto del calor como de la masa. Si esto no es así, la solución de las Ecs. (13-14) y (13-20) se transforma en un problema de valores límite, cuyas condiciones se aplican a la entrada y a la salida del lecho catalítico. La solución es análoga al modelo de dispersión considerado para reacciones homogéneas tubulares en la Sec. 6-9. No obstante, aho-

---

[17] La conductividad térmica efectiva axial $(k_e)_L$ puede estimarse a partir de la correlación de J. Votruba, V. Hlavacek y M. Marek, *Chem. Eng.* Sci., 27, 1845 (1972).

[18] L. C. Young y B. A. Finlayson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 412 (1973); Hlavacek, V. y cols., *Chem. Eng. Sci.*, 28, 1897 (1973).

ra también participa la ecuación de la conservación de la energía y se hacen necesarias resoluciones numéricas complejas.[19] Estas soluciones requieren mucho tiempo aun con computadoras de alta velocidad.

Si se menosprecia la dispersión axial del calor y la masa, la Ec. (13-20) se reduce a

$$u\rho C_p \frac{dT}{dz} = \mathbf{r}_p \rho_B(-\Delta H) \qquad (13\text{-}21)$$

y la expresión de la conservación de la masa es la Ec. (12-2). Tal como se hizo en el Cap. 5 para reactores adiabáticos homogéneos [véanse las Ecs. (5-15) y (5-16)], podemos combinar las Ecs. (13-21) y (12-2) para integrar la ecuación de la energía. De esta manera, la sustitución de $\mathbf{r}_p$ de la forma diferencial [Ec. (12-2)] en la Ec. (13-21) nos da

$$u\rho c_p \frac{dT}{dz} = \rho_B(-\Delta H)F\frac{dx}{dW}$$

$$dT = \frac{\rho_B(-\Delta H)F}{u\rho c_p}\left(\frac{dz}{dW}\right)dx$$

Puesto que $dW = (\rho_B A_c dz)$ y $u\rho A_c = F_t$,

$$dT = (-\Delta H)\frac{F}{F_t c_p}dx \qquad (13\text{-}22)$$

Las velocidades de flujo F y F_t son velocidades de alimentación de masa del reactante y de la mezcla total. Para AH constante, la integración nos da

$$T - T_f = (-\Delta H)\frac{F}{F_t c_p}(x - x_f) \qquad (13\text{-}23)$$

donde x_f y T_f son la conversión y la temperatura de la alimentación.

Con la Temperatura dada por la Ec. (13-23), se puede evaluar la velocidad total a cualquier conversión. Entonces, sólo es necesario integrar la Ec. (12-2) y así determinar la conversión para cualquier profundidad de lecho catalítico o masa *W*. Los cálculos, que son similares a los de reactores homogéneos (Ej. 5-2) se ilustran en el Ej. 13-3.

Ejemplo 13-3. Wenner y Dybdal[20] han estudiado experimentalmente la deshidrogenación catalítica del etilbenceno y han encontrado que con cierto catalizador, la velocidad puede representarse por la siguiente reacción:

[19] Se ha comprobado [J. V. Viladsen y W. E. Stewart, *Chem. Eng. Sci., 22, 1483* (1967)] que la colocación ortogonal es un procedimiento eficiente para la resolución de este tipo de ecuaciones [L. C. Young y B. A. Finlayson, loc. cit.].

[20] R. R. Wenner y F. C. Dybdal. *Chem. Eng. Progr., 44, 275 (1948).*

$$C_6H_5C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2$$

La velocidad total corresponde a

$$r_p = k\left(p_E - \frac{1}{K} p_s p_H\right)$$

donde p_E = presión parcial del etilbenceno
p_s = presión parcial del estireno
p_H = presión parcial del hidrógeno

Las constantes de velocidad específica de reacción y de equilibrio son

$$\log k = -\frac{4770}{T} + 4.10$$

donde k es moles lb de estireno producido/(h)(atm)(lb de catalizador) y T está en grados Kelvin; en unidades SI, $k_{SI} = 2.74 \times 10^{-6} k$, mol kg/(s)(kPa)(kg catalizador).

t, °C	K
400	1.7×10^{-3}
500	2.5×10^{-2}
600	2.3×10^{-1}
700	1.4

Se desea estimar el volumen del reactor necesario para producir 15 ton cortas (13 620 kg) de estireno por día, utilizando tubos verticales de 4 pies (1.22 m) de diámetro empacados con gránulos de catalizador. Wenner y Dybdal estudiaron este problema tomando en consideración las reacciones laterales produciendo benceno y tolueno. Sin embargo, para simplificar los cálculos en este ejemplo, suponga primero que la única reacción es la deshidrogenación a estireno y que no hay intercambio térmico entre el reactor y los alrededores. Suponga que, bajo condiciones normales de operación, la conversión de salida será de 45%. Sin embargo, prepare también gráficas de conversión y en función de la temperatura contra la profundidad del lecho catalizador en condiciones de equilibrio: la velocidad de alimentación por cada tubo del reactor es 13.5 mol lb/h (1.70×10^{-3} mol kg/s) para el etilbenceno y 270 mol lb/h (34.0×10^{-3} mol kg/s) para el vapor de agua. Además,

Temperatura de la alimentación mezclada que entra al reactor = 625 °C (898 K)

Densidad global del catalizador tal como está empacado = 90 lb/pie^3 (1440 kg/m^3)

Presión promedio en los tubos del reactor = 1.2 atm (121 kPa)

Calor de reacción AH = 60 000 Btu/mol Ib (1.39×10^5 kJ/mol kg)

Temperatura del medio
circundante = 70 °F (294 K)

SOLUCIÓN: La reacción es endotérmica, por lo que es necesario suministrar calor para mantener la temperatura. En este problema, la energía se adiciona agregando vapor a 625 °C a la alimentación. En el Ej. 13-4 se usa otro enfoque transfiriendo calor de los alrededores para el mismo sistema de este caso.

La operación es adiabática, por lo que se puede aplicar la Ec. (13-23) con $x_f = 0$. Para el etilbenceno, F = 13.5 mol lb/h. Puesto que hay un gran exceso de vapor, resulta satisfactorio considerar que c_p = 0.52. Entonces, la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante será

$$F_t c_p = (270 \times 18 + 13.5 \times 106)(0.52)$$
$$= 3270 \text{ Btu/°F(h) o } (1.72 \text{ kJ/(K)(s)} \qquad \text{(A)}$$

Sustituyendo valores numéricos en la Ec. (13-23) se obtiene

$$T - T_f = \frac{-60{,}000 \quad (13.5)}{3270} x$$
$$T - 1616 = -248x \qquad \text{(B)}$$

donde Testá en grados Rankine, y 1616 R es la temperatura de entrada de la alimentación.

La Ec. (12-2), escrita en forma diferencial, con el peso del catalizador expresado como $dW = \rho_B A_c dz$, donde A_c es el área de la sección transversal, es

$$F\, dx = \mathbf{r}_P \rho_B A_c\, dz$$
$$dz = \frac{F}{\mathbf{r}_P \rho_B A_c} dx = \frac{13.5\ dx}{90(0.7854)(16)\mathbf{r}_P} = \frac{0.0119}{\mathbf{r}_P} dx \qquad \text{(C)}$$

Las presiones parciales pueden expresarse en términos de la conversión, en la siguiente forma. A cualquier conversión x, las moles de cada componente son:

Vapor de agua = 20
Etilbenceno = 1 − x
Estireno = x
Hidrógeno = x
Total = 21 + x

Por lo que

$$p_E = \frac{1 - x}{21 + x}(1.2)$$

$$p_S = p_H = \frac{x}{21 + x}(1.2)$$

Entonces, la ecuación de velocidad se transforma en

$$\mathbf{r}_P = \frac{1.2}{21 + x} k \left[(1 - x) - \frac{1.2}{K} \frac{x^2}{21 + x} \right]$$

o, utilizando la expresión de k determinada por Wenner y Dybdal,[21]

$$\mathbf{r}_P = \frac{1.2}{21 + x} (12{,}600) e^{-19{,}800/T} \left[(1 - x) - \frac{1.2}{K} \frac{x^2}{21 + x} \right] \qquad \text{(D)}$$

Sustituyendo este valor de $\mathbf{r}_P$ en la Ec. (C), da una expresión para la profundidad del lecho catalizador en términos de la conversión y de la temperatura,

$$\frac{dz}{dx} = \frac{21 + x}{1{,}270{,}000} e^{19{,}800/T} \left[(1 - x) - \frac{1.2}{K} \frac{x^2}{21 + x} \right]^{-1} \qquad \text{(E)}$$

Con la Ec. (B) para expresar T en términos de x, así como con los datos de K en función de T del enunciado del problema, la totalidad del lado derecho de la Ec. (E) queda en términos de x. Entonces, podemos escribir la Ec. (E) como

$$\frac{dz}{dx} = f(x) \qquad \text{(F)}$$

Esta expresión puede resolverse numéricamente para z en función de x, empezando en la alimentación (z = 0, T = 1616 °R u 898 K, para x = 0). La Ec. (F) es de la misma forma que la Ec. (B) del Ej. 5-1 con una variable dependiente z. Por consiguiente, puede resolverse con el procedimiento Runge-Kutta descrito en dicho ejemplo. Los resultados de los cálculos obtenidos con un incremento Δx = 0.01 se muestran en la Tabla 13-1.

Tabla 13-1 Datos para la conversión de etilbenceno a estireno en un reactor adiabático.

Conversión,	Temperatura °R	Temperatura °C	Profundidad del lecho catalizador, pies
0	1616	625	0
0.10	1591	611	0.40
0.20	1566	597	0.96
0.30	1542	584	1.75
0.40	1517	570	2.93
0.50	1492	556	4.95
0.55	1480	549	6.3
0.60	1467	542	10.0
0.62	1462	539	13.0
0.69	1445	530	∞

[21] En el término exponencial, T ha sido transformado a grados Rankine.

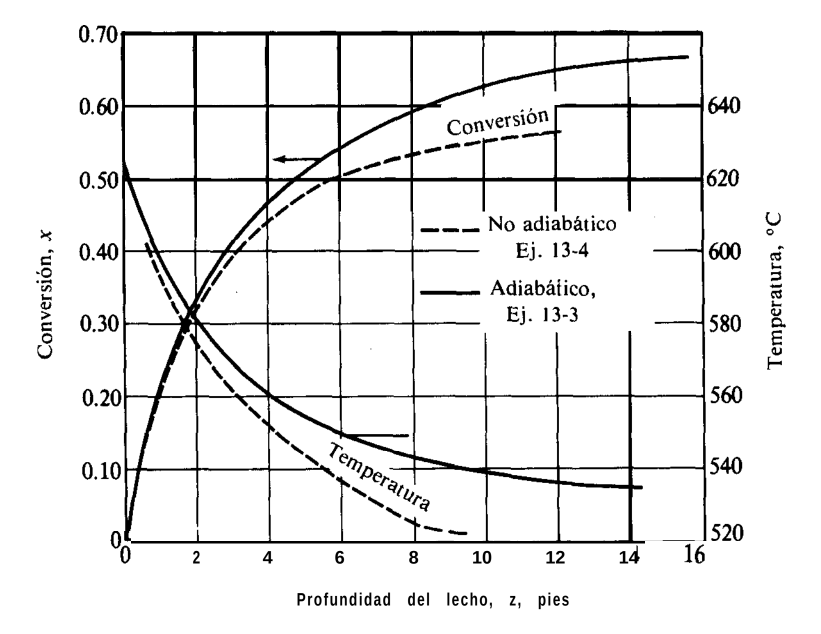


Fig. 13-6 Estireno a partir del etilbenceno; conversión en función de la profundidad del lecho catalizador.

La velocidad de la reacción resulta cero a una conversión aproximada de x = 0.69 y a una temperatura de 1445°R (803 K) según se determina con las Ecs. (B) y (D). De la Fig. 13-6 se encuentra que se requiere una profundidad de lecho de 3.8 pies (1.16 m) para obtener una conversión de 45%. La producción de estireno en cada tubo del reactor sería de

$$\text{Producción por tubo} = 13.5 \times 0.45 \times 104 \times 24$$
$$= 15\,200 \text{ lb/día} = 7.6 \text{ ton/día } (6900 \text{ kg/día})$$

Por tanto, se requerirán dos tubos de 4 pies de diámetro empacados con catalizador hasta una altura de 3.8 pies para producir 15 ton de estireno crudo por día. La masa de catalizador que se necesita es

$$3.8(\pi d_t^2/4)90(15/7.6) = 8500 \text{ lb } (3860 \text{ kg})$$

REACTORES DE LECHO FIJO NO ISOTERMICOS Y NO ADIABATICOS

En el diseño de reactores homogéneos (Cap. 5) sólo se consideró el efecto del intercambio de calor con los alrededores. Se supuso que el mezclado radial era suficientemente bueno como para que toda la resistencia a la transferencia de energía se concentrara en la pared del reactor. Se supuso que la temperatura era plana hasta llegar a la pared, donde se presentaba un cambio discontinuo a la temperatura de ésta. La temperatura de la mezcla reaccionante sólo cambiaba en la dirección axial. Este modelo unidimensional suele ser satisfactorio para reactores homogéneos, debido a que

el mezclado radial es suficiente para producir un perfil razonablemente plano. Sin embargo, en los lechos fijos no es una buena suposición pues los gránulos catalíticos reducen el mezclado radial. Por tanto, puede necesitarse un modelo bidimensional que tome en cuenta los gradientes radiales de temperatura en el lecho catalítico. En las Secs. 13-5 y 13-6 se consideran por separado los modelos uni y bidimensionales.

13-5 Modelo unidimensional

Se ha observado experimentalmente que la forma de un perfil radial de temperaturas en un reactor no adiabático de lecho fijo corresponde a una parábola. En la Fig. 13-7 se ilustran los datos para la oxidación de dióxido de azufre con un catalizador de platino sobre gránulos cilíndricos de $\frac{1}{8}$ x $\frac{1}{8}$ plg en un reactor de 2 plg de DI. Se muestran resultados para diferentes profundidades del lecho catalítico. La pared del reactor se mantuvo a 197 °C por medio de una chaqueta con glicol a ebullición. Este constituye un caso extremo. La temperatura baja de la pared produjo gradientes radiales de temperatura bastante considerables, más notorios que los que existirían en la mayoría de los reactores comerciales. En la Fig. 13-8 se muestran los perfiles longitudinales para el mismo experimento. Estas curvas muestran los puntos calientes

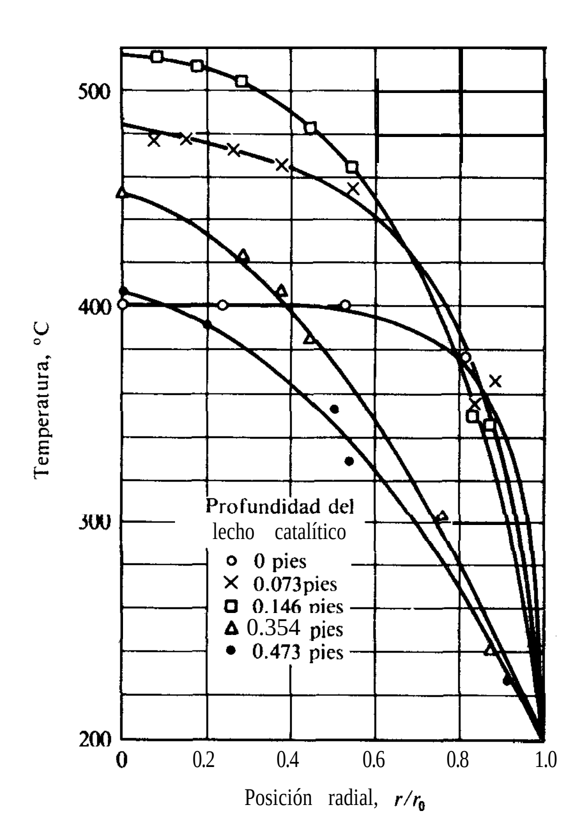


Fig. 13-7 Perfiles radiales de temperatura a un reactor de lecho fijo para la oxidación del SO_2 con aire.

típicos o máximos, característicos de las reacciones exotérmicas en reactores no adiabáticos. El mayor aumento arriba de la temperatura de los reactantes que entran al lecho, está localizado en el centro, $r/r_0 = 0$, como era de esperarse. Este aumento disminuye con la distancia a la pared y de hecho desaparece a una posición radial de 0.9. La temperatura es muy baja en este punto, aun en la corriente de entrada, al grado que la reacción casi no se verifica. Por tanto, la curva de la Fig. 13-8 a $r/r_0 = 0.9$, es esencialmente una curva de enfriamiento que se aproxima a 197 °C a medida que aumenta la profundidad del lecho.

Un método de diseño completamente satisfactorio para los reactores no adiabáticos implica predecir las variaciones radiales y longitudinales de la temperatura, tales como las mostradas en las Figs. 13-7 y 13-8, así como perfiles análogos de concentración y de conversión global. Para lograr esto, es necesario conocer la conductividad térmica y la difusividad efectivas para la transferencia de calor y de masa en las direcciones radial y axial, pues estas cantidades aparecen en las expresiones de conservación [Ecs. (13-2) y (13- 19)]. Sin embargo, es aconsejable considerar primero el modelo unidimensional, que elimina la necesidad de conocer las conductividades y difusividades efectivas, pero que proporciona una predicción razonable de la temperatura promedio a lo largo del lecho.

La forma parabólica de las curvas de temperatura radial que se muestran en la Fig. 13-7, sugiere que la mayor parte de la resistencia a la transferencia de calor se locali-

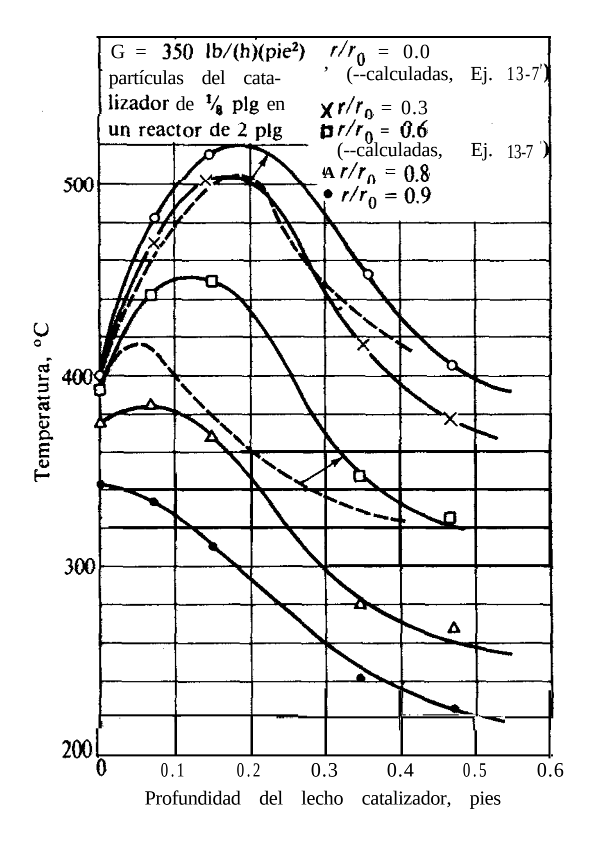


Fig. 13-8 Perfiles longitudinales de temperatura en un reactor con SO_2.

za cerca de la pared del reactor y sólo una pequeña parte en la porción central de éste. Siguiendo con este razonamiento, si se supone que toda la resistencia a la transferencia de calor se localiza en una película muy delgada cercana a la pared, el perfil de la temperatura debería ser como lo muestran en la Fig. 13-9 las líneas punteadas. La línea continua es la curva tomada a una profundidad del lecho de 0.146 pies, según la Fig. 13-7. La línea horizontal punteada representa la temperatura media obtenida por la integración de los datos representados por la línea continua. Si la situación real se reemplaza por este modelo aproximado, el único dato necesario para establecer el intercambio de energía con los alrededores es el coeficiente de transferencia de calor a la pared, h_w. Para completar la definición del modelo unidimensional, también se desprecian las dispersiones axiales de masa y energía. Con estas condiciones, el procedimiento de diseño sería el mismo que el de los reactores tubulares homogéneos no adiabáticos, tal como se ilustró en el Ej. 5-2. Para calcular la conversión y la temperatura globales en toda la longitud del reactor, sólo necesitamos formas de flujo tapón de las ecuaciones de conservación: la Ec. (12-2) para la conservación de la masa y la Ec. (5-15)[22] o la (5-16) para la conservación de la energía. Sin embargo, antes de aplicar el modelo unidimensional es necesario estudiar los datos de h_w disponibles.

Coeficientes de transferencia de calor en la pared. Si T_b es la temperatura media global del fluido reaccionante y T_w es la temperatura de la pared, h_w queda definida por

$$dQ = h_w(T_b - T_w)\, dA_h \qquad (13\text{-}24)$$

donde Q es la velocidad de transferencia de calor a la pared y A_h es el área de ésta. La presencia de partículas sólidas aumenta el coeficiente de transferencia de calor en un lecho empacado con respecto al de un tubo vacío con la misma velocidad de flujo

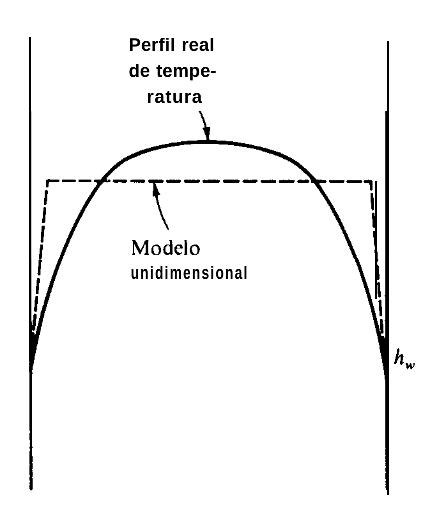


Fig. 13-9 Comparación del modelo (unidimensional) de perfil de temperaturas con un perfil real (lecho fijo).

[22] Nótese que la Ec. (13-21), que se obtuvo como el flujo tapón de la Ec. (13-19), es la forma adiabática de la Ec. (5-15).

de gas. En las primeras investigaciones de este problema,[23] los resultados se reportaron como relaciones del coeficiente en el lecho empacado al del tubo vacío. Se encontró que esta relación variaba con la relación del diámetro del gránulo al del tubo, llegando a un valor máximo a aproximadamente $d_p/d = 0.15$. Los resultados de Colburn para la relación de coeficientes de transferencia de calor en tubos empacados y vacíos, h_w/h, son:

d_p/d	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
h_w/h	5.5	1.0	7.8	1.5	7.0	6.6

Es probable que el gran aumento del coeficiente de transferencia de calor para un tubo empacado con respecto al de uno vacío, se deba al mezclado o turbulencia que se presenta por la existencia de las partículas sólidas. Esta turbulencia tiende a evitar la acumulación de una capa de fluido de movimiento lento adyacente a la pared y también aumenta la transferencia radial de calor dentro del fluido en el tubo. Hasta cierto punto, una disminución del tamaño de partícula aumenta la importancia de estos factores y el coeficiente de transferencia de calor continúa elevándose. Sin embargo, el máximo a una cierta relación d_p/d sugiere que hay otro factor involucrado. Este se refiere a la magnitud de las turbulencias en el fluido del lecho. A medida que se sigue disminuyendo el tamaño de partícula, la magnitud de las turbulencias disminuye y lo mismo sucede con la distancia a la cual se verifica cada proceso de mezclado. Además, existe un número mayor de películas más o menos estacionarias entre el fluido y las partículas sólidas, que el calor debe cruzar para llegar a la pared. El máximo en el coeficiente de transferencia de calor representaría el punto al cual este segundo factor contrarresta los efectos favorables del proceso de mezclado obtenido con partículas de menor tamaño.

Existen correlaciones[24] más recientes de los coeficientes de pared. La recomendación de Beek[25] para gases de lechos fijos es

$$h_w\, d_p/k_f = 2.58(\mathrm{Re})^{1/3}(\mathrm{Pr})^{1/3} + 0.094(\mathrm{Re})^{0.8}(\mathrm{Pr})^{0.4} \qquad \text{part. cilíndricas} \qquad (13\text{-}25)$$

$$h_w\, d_p/k_f = 0.203(\mathrm{Re})^{1/3}(\mathrm{Pr})^{1/3} + 0.220(\mathrm{Re})^{0.8}(\mathrm{Pr})^{0.4} \qquad \text{part. esféricas} \qquad (13\text{-}26)$$

desde $\mathrm{Re} = d_p u\rho/\mu$ y $\mathrm{Pr} = c_p\mu/k_f$. La conductividad térmica molecular del fluido es k_f. Estas correlaciones sólo son aplicables al coeficiente de la pared interna del tubo. Si no se conoce la temperatura de la pared, es necesario incluir la resistencia en la parte externa de la pared del tubo, para calcular la velocidad de intercambio de calor con los alrededores.

[23] A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem., 28,* 910 (1931); *Trans. AIChE, 26, 166* (1931); E. Singer y R. H. Whilhelm, *Chem. Eng. Progr., 46, 343 (1950).*

[24] G. F. Froment, *Adv. Chem. Ser.,* 109, Amer. Chem, Society, Washington, D.C. (1972); R. E. Chow, R. A. Caban y M. M. Irizarry, Can. *Chem. Eng.,* **51, 67** (1973); S. Yagi y D. Kunii, *AIChE J., 6, 97* **(1960).**

[25] J. Beek, *Adv. Chem. Eng.,* 3, 303 (1962). Basado en correlaciones originales de T. J. Hanratty, *Chem. Eng. Sci.,* 3, 209 (1954) y de D. Thoenes, Jr. y H. Kramers, *Chem. Eng. Sci., 8,* 271 (1958).

Aplicación del modelo unidimensional. Este modelo requiere mucho menos tiempo de computadora que el procedimiento bidimensional. Por tanto, resulta especialmente útil para un diseño preliminar. Constituye un procedimiento rápido para la estimación del tamaño del reactor y para poder predecir el efecto de algunas variables tales como el diámetro del tubo. A medida que el diámetro del tubo disminuye, la relación del área de transferencia de calor al volumen del reactor aumentará. Por consiguiente, la elevación de temperatura de la mezcla reaccionante, a medida que pasa por el lecho, será menor, y la variación radia1 de temperatura dentro del lecho también será inferior. Por tanto, cuando no resulte necesario exceder cierto límite de temperatura en el lecho del catalizador, lo indicado son tubos de diámetro pequeño. El problema de determinar el tamaño necesario para una temperatura dada puede resolverse aproximadamente utilizando este modelo simplificado. El Prob. 13-7 ilustra los cálculos de un reactor para anhídrido ftálico. La oxidación del naftaleno tiene un valor de AH tan alto, que el tamaño de los tubos del catalizador es un punto crítico en el problema de diseño.

En los Ejs. 13-4 a 13-6 se ilustra el método simplificado de diseño para diferentes casos. El primero es para la reacción endotérmica del estireno, donde la temperatura disminuye continuamente con la profundidad del lecho. El Ej. 13-5 es para una reacción exotérmica efectuada en condiciones tales que los gradientes radiales de temperatura no resultan muy grandes. El Ej. 13-6 también es para un caso exotérmico, pero aquí los gradientes son considerables y la solución simplificada no es satisfactoria.

Ejemplo 13-4. Bajo condiciones reales, el reactor descrito en el Ej. 13-3 no será completamente adiabático. Suponga que con un aislante razonable, la pérdida de calor sería la correspondiente a un coeficiente de transferencia térmica de U = 1.6 Btu/(h)(pie² de área interna del tubo)(°F). Este valor de U se basa en la diferencia de temperaturas entre la mezcla reaccionante y la temperatura de los alrededores a 70 °F. Determine las curvas revisadas de temperatura y conversión en función de la profundidad del lecho catalizador para esta operación no adiabática.

SOLUCIÓN: Aquí son aplicables tanto la ecuación de diseño (C) como la expresión de velocidad (D) del Ej. 13-3, así como también su combinación, Ec. (E). La expresión para la conservación de la energía en una operación adiabática será la Ec. (5-16), esto es,

$$U(T_s - T)\, dA_h = \Delta H_R F\, dx + F_t c_p\, dT$$

Sustituyendo los valores numéricos,

$$1.6(530 - T)(4\pi\, dz) = (60{,}000)13.5\, dx + 3270\, dT$$

o bien

$$dT = -248\, dx - 0.00615(T - 530)\, dz \qquad \text{(A)}$$

La Ec. (E) del Ej. 13-3 y la Ec. (A), determinan la conversión y la temperatura en función de la profundidad del lecho catalítico. La Ec. (E) corresponde a la forma $dx/dz = f(x, T)$ y la Ec. (A) a $dT/dz = f(x, T)$. Por consiguiente, se puede usar el método de Runge-Kutta con dos variables dependientes (T y x) para la resolución numérica. El procedimiento y las ecuaciones de trabajo son los mismos que los del Ej. 4-7. No obstante, para poder contar con una idea de las magnitudes de los números, ilustraremos el método de Euler (que también se describió en el Ej. 4-7) para un incremento.

Al aplicar el método de Euler es conveniente seleccionar un incremento de conversión. Es necesario suponer una temperatura al final del incremento para poder evaluar la velocidad de reacción que se usará en la Ec. (E) del Ej. 13-3. La suposición puede comprobarse en la Ec. (A). Si $\Delta x = 0.1$, y se supone que T es 1591 °R, la Ec. (E) nos indica que:

a $z = 0$, $x = 0$ y $T = 1616$ °R

$$\frac{dz}{dx} = \frac{21}{1{,}270{,}000}\left(e^{19{,}800/1616}\right)[(1-0)-0]^{-1} = 3.30$$

a $x = 0.1$, $T = 1591$ °R

$$\frac{dz}{dx} = \frac{21+0.1}{1{,}270{,}000}\left(e^{19{,}800/1591}\right)\left[(1-0.1)-\frac{1.2}{0.28}\,\frac{0.1^2}{21+0.1}\right]^{-1}$$

$$= 4.65$$

Entonces, con el método de Euler,

$$\Delta z = \left(\frac{dz}{dx}\right)_{\text{prom}}\Delta x = \frac{3.30 + 4.65}{2}(0.1) = 0.40 \text{ pie}$$

Ahora, comprobando la temperatura supuesta en la Ec. (A), encontramos

$$AT = -248(0.1) = 0.00615\left(\frac{1{,}616 + 1{,}591}{2} - 530\right)(0.40)$$

$$= -24.8 - 2.6 = -27.4\text{°F}$$

$$T_1 = 1{,}616 - 27 = 1589\text{°R}$$

Puesto que esta temperatura es similar al valor supuesto, no es necesario repetir los cálculos.

Se pueden hacer los mismos cálculos para otros incrementos y obtener T y x para profundidades de lecho sucesivamente más grandes. Los resultados marcados con un asterisco en la Tabla 13-6 se obtuvieron con el método de Euler. Los otros valores de esta tabla y de la Fig. 13-6 corresponden a los resultados más precisos calculados con el procedimiento de Runge-Kutta de cuarto orden, usando un incremento $\Delta z = 0.5$ pies.

Tabla 13-2 Conversión de etilbenceno a estireno en un reactor no adiabático

Profundidad del lecho catalizador, pies	Conversión x	Temperatura media global °R	°C
0	0	1616	625
0.40*	0.10*	1589'	610'
0.50	0.12	1583	606
0.98'	0.20 *	1560*	594*
1.0	0.20	1558	593
2.0	0.31	1525	574
3.0	0.39	1501	561
4.0	0.44	1483	551
5.0	0.47	1468	543
6.0	0.50	1457	536
7.0	0.51	,1447	531
8.0	0.531	1438	526
9.0	0.534	1434	524
9.0*	0.55*	1426*	519*

* Calculados con el método de Euler para un incremento de Ax = 0.1.

La profundidad del lecho para una conversión dada es mayor en el caso adiabático, pues la temperatura es mas baja. Por ejemplo, para una conversión de 50% se requieren 6.0 pies de catalizador, en comparación con los 4.95 pies del Ej, 13-3.

Ejemplo 13-5. Wilson[26] publicó un estudio a escala de laboratorio de la hidrogenación de nitrobenceno relacionado con el diseño de reactores. El nitrobenceno y el hidrógeno se alimentaron a razón de 65.9 moles g/h a un reactor de 3.0 cm de DI que contenía el catalizador granular. En el centro del tubo se insertó una funda de termopar de 0.9 cm de diámetro. La fracción de espacios vacíos era de 0.424 y la presión correspondía a la atmosférica. La alimentación entraba al reactor a 427.5 K y el tubo estaba sumergido en un baño de aceite que se mantuvo a la misma temperatura. El coeficiente de transferencia de calor de la temperatura media de la reacción al baño de aceite se determinó experimentalmente y resultó ser 8.67 cal/(h)(cm^2)(°C). Se empleó un gran exceso de hidrógeno, de manera que el calor específico de la mezcla reaccionante puede considerarse igual al del hidrógeno y puede despreciarse el cambio de moles totales a consecuencia de la reacción. El calor de reacción es aproximadamente constante e igual a -152 100 cal/mol g.

La concentración de entrada del nitrobenceno era de 5.0 x 10^{-7} mol g/cm^3. La velocidad *total* de la reacción se representó por la expresión:*'

[26] K. B. Wilson, *Trans, Inst. Chem. Engrs. (London), 24, 77* (1946).

[27] Incluye los efectos de las resistencias externa e intragranular.

$$r_P = 5.79 \times 10^4 C^{0.578} e^{-2{,}958/T}$$

donde r_P = moles g de nitrobenceno que reaccionan/(cm^3)(h), expresado en términos del volumen vacío en el reactor
C = concentración del nitrobenceno, moles g/cm^3
T = temperatura, K.

En la Fig. 13-10 se muestran los resultados experimentales de la temperatura en función de la longitud del reactor. Con estos datos, calcule las temperaturas hasta una longitud de reactor de 25 cm y compárelas con los resultados observados.

SOLUCIÓN: La concentración depende tanto de la temperatura como de la conversión. Si Q es la velocidad volumétrica de flujo en un punto del reactor donde la concentración sea C, y Q_0 es el valor a la entrada, la conversión de nitrobenceno es

$$x = \frac{C_0 Q_0 - CQ}{C_0 Q_0} = 1 - \frac{C}{C_0}\frac{Q}{Q_0}$$

Puesto que no hay cambio en la presión o en el número de moles, la variación de Q se debe únicamente a cambios de temperatura. Por tanto, suponiendo una conducta ideal de gases, se tiene,

$$x = 1 - \frac{C}{C_0}\frac{T}{T_0}$$

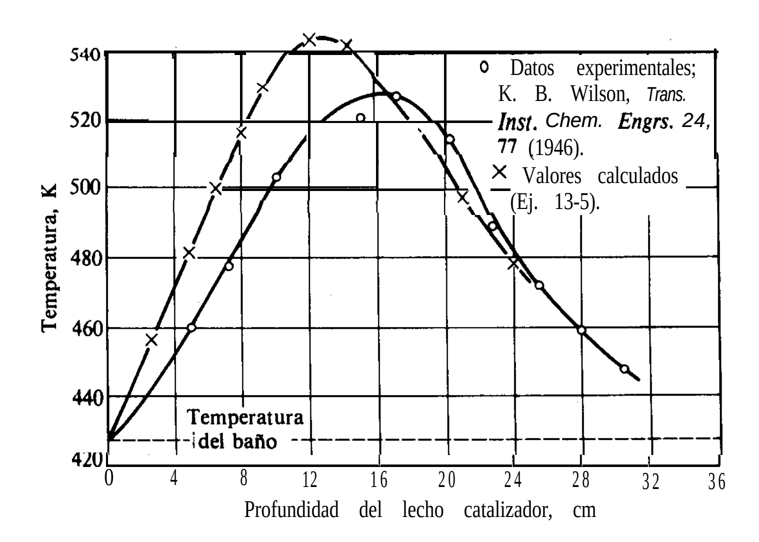


Fig. 13-10. Perfil longitudinal de temperaturas de un reactor para la hidrogenación de nitrobenceno.

o

$$c = (1 - x)\frac{C_0 T_0}{T} = (5 \times 10^{-7})\frac{427.5}{T}(1 - x) \qquad \text{(A)}$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de velocidad, se obtiene esta última en términos de temperatura y conversión

$$r_p = 439\left(\frac{1 - x}{T}\right)^{0.578} e^{-2,958/T} \qquad \text{(B)}$$

Aun cuando la reacción es catalítica, el balance de masa debe escribirse en términos del volumen vacío, debido a la forma en que están reportados los datos de velocidad. De esta forma,

$$F\,dx = r_p\ 0.424\ dV$$

La velocidad de alimentación de nitrobenceno es

$$F = 65.9(22{,}400)\left(\frac{427.5}{273}\right)(5.0 \times 10^{-7}) = 1.15 \text{ moles g/h}$$

Por lo que:

$$1.15\,dx = r_p(0.424)\frac{\pi}{4}(9 - 0.81)\,dz$$

o bien,

$$\frac{dx}{dz} = \frac{r_p}{0.423} = 1040\left(\frac{1 - x}{T}\right)^{0.578} e^{-2458/T} \qquad \text{(C)}$$

La expresión de la conservación de la energía es la Ec. 5-15. En términos numéricos:

$$-(-152{,}100)F\,dx - 8.67\pi(3)(T - 427.5)\,dz = 65.9(6.9\,dT)$$

donde 6.9 cal/(mol g)(K) es la capacidad calorífica del hidrógeno a 427.5 K. Esta ecuación puede simplificarse a

$$\frac{dT}{dz} = 385\left(\frac{dx}{dz}\right) - 0.180(T - 427.5) \qquad \text{(D)}$$

Si se usa la Ec. (C) para eliminar dx/dz, la Ec. (D) se transforma en

$$\frac{dT}{dz} = 4.0 \times 10^5\left(\frac{1 - x}{T}\right)^{-0.578} e^{-2958/T} - 0.180(T - 427.5) \qquad \text{(E)}$$

Las Ecs. (C) y (E) corresponden a la forma $dx/dz = f(x, T)$ y $dT/dz = f(x, T)$. Por consiguiente, pueden resolverse con el método de Runge-Kutta de cuarto orden para obtener T y x en función de z. El método de resolución y las ecuaciones son iguales a los del problema similar de dos variables dependientes del Ej. 4-7. En la Tabla 13-3 y en la Fig. 13-10 se muestran los resultados calculados usando un incremento Az = 0.5 cm.

A medida que aumenta la profundidad del lecho, el término de pérdida de calor de la Ec. (E) se incrementa debido a la elevación de T. Con conversiones bajas, el término de calor de reacción también aumenta. Sin embargo, en última instancia, la disminución de concentración del reactante (proporcional a $1 - x$) contrarresta el incremento del primer término. La tendencia continúa hasta que el calor transferido al baño de aceite es tan grande como el que se desprende como resultado de la reacción. La temperatura alcanza un máximo, el llamado "punto caliente", al llegar a este valor. La Fii. 13-10 muestra que el punto caliente calculado está situado a unos 13 cm de la entrada del reactor. Esta localización está 4 cm antes del punto caliente encontrado experimentalmente. Además, la temperatura es 20 °C menor que la calculada en el máximo. Deben mencionarse tres puntos al hacerse esta comparación. Primero, la temperatura medida corresponde al centró del tubo, en tanto que los valores calculados son para las temperaturas promedio. Segundo, los termopares estaban contenidos en una funda de metal que se extendía hasta el centro del reactor. Esta funda podría reducir las temperaturas observadas debido a la conducción longitudinal, y hacerlas más comparables con los valores medios calculados. Tercero, empleando un calor específico del hidrógeno para toda la mezcla reaccionante resulta un valor demasiado bajo, causando que las temperaturas calculadas sean altas.

Tabla 13-3 Temperaturas y conversiones en un reactor para la hidrogenación de nitrobenceno

Profundidad del lecho catalizador, cm	Conversión x	Temperatura global °C
0	0	427.5
0.5	0.016	433
1.0	0.033	439
2.0	0.072	451
3.0	0.116	463
5.0	0.220	486
7.0	0.344	508
9.0	0.481	528
11.0	0.620	543
12.0	0.685	546
13.0	0.744	548
14.0	0.796	546
15.0	0.840	542
17.0	0.906	529
19.0	0.948	511
21.0	0.972	494

En realidad, la concordancia mostrada en la Fig. 13-10 es bastante buena si se toman en cuenta los tres puntos expuestos y el método de cálculo unidimensional que desprecia los gradientes radiales de temperatura. El hecho de que se disponía de un coeficiente de transferencia de calor determinado experimentalmente en el mismo aparato, probablemente resultó en una mejor concordancia que la obtenida en otras circunstancias;

Este método de cálculo simplificado de los reactores no adiabáticos, condujo a buenos resultados en el Ej. 13-5 debido, cuando menos en parte, a que las variaciones radiales de temperatura no son particularmente grandes. Esto es así debido a que la temperatura de la pared fue la misma que la temperatura de los gases reactantes a la entrada. En el punto caliente, la máxima diferencia de temperatura entre el centro y la pared del reactor fue de 120 “C, aproximadamente. En el Ej. 13-6 existen gradientes radiales de temperatura mucho mayores y el método simplificado no es tan adecuado.

Ejemplo 13-6. Usando el modelo unidimensional, calcule curvas de temperatura y conversión en función de la profundidad del lecho catalítico, para compararlas con los datos experimentales que se muestran en las Figs. 13-8 y 13-12 para la oxidación del dióxido de azufre. El reactor consiste de un tubo cilíndrico de 2.06 plg de DI. La velocidad superficial de masa del gas fue de 350 lb/(h)(pie²) y su composición de entrada 6.5 moles % de dióxido de azufre y 93.5 moles % de aire seco. El catalizador se preparó a partir de gránulos de alúmina cilíndricos de $\frac{1}{8}$ de pulgada, conteniendo una capa superficial de platino (0.2% del peso del gránulo). Los datos de velocidad total de este caso no se ajustaron a una ecuación cinética, sino que se muestran como función de la temperatura y la conversión en la Tabla 13-4 y la Fig. 13-11. Puesto que se usó una composición

Tabla 13-4 Velocidades totales experimentales [moles g/(h)(g catalizador)] para la oxidación de SO, con un catalizador de 0.2% de Pt sobre Al_2O_3.

	% de conversión* de SO_2						
t, °C	0	10	20	30	40	50	60
350	0.011	0.0080	0.0049	0.003 1			
360	0.0175	0.0121	0.00788	0.0047 1	0.00276	0.00181	
380	0.0325	0.0214	0.01433	0.00942	0.00607	0.00410	
400	0.0570	0.0355	0.02397	0.01631	0.0110	0.00749	0.00488
420	0.0830	0.0518	0.0344	0.02368	0.0163	0.0110	0.00745
440	0.1080	0.0752	0.0514	0.035 16	0.0236	0.0159	0.0102
460	0.146	0.1000	0.0674	0.04667	0.0319	0.0215	0.0138
480		0.1278	0.0898	0.0642	0.0440	0.0279	0.0189
500		0.167	0.122	0.0895	0.0632	0.0394	0.0263

* La conversión se refiere a una alimentación de composición constante e igual a 6.5 mol % de SO, y 93.5 mol % de aire.

REFERENCIA: R. W. Olson, R. W. Schuler y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, *46*,*614* (1950).

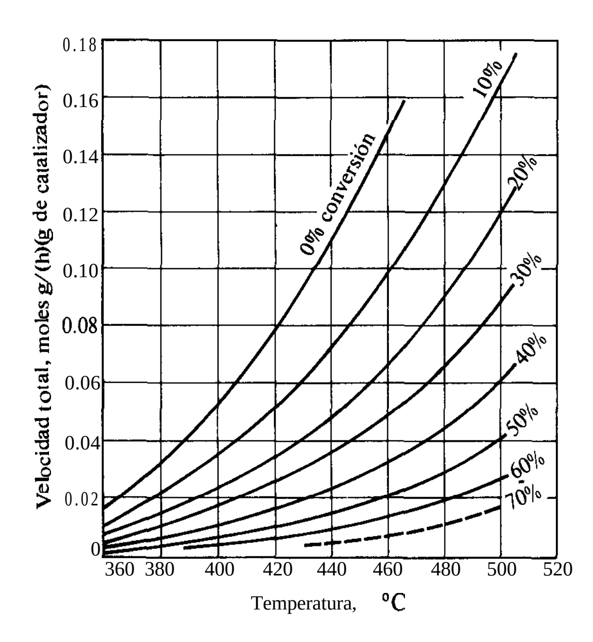


Fig. 13-11 Velocidad de oxidación del SO_2 con partículas del catalizador de $\frac{1}{8}$ de pulgada conteniendo 0.2% de platino. [Velocidad de masa = 350 lb/(h)(pie^2)].

fija de gas a la entrada del reactor, no podían existir variaciones independientes de las presiones parciales de oxígeno, bióxido de azufre y trióxido de azufre. En lugar de esto, estas presiones están relacionadas con una variable, el grado de conversión. Por tanto, los datos mostrados en la Tabla 13-4 como función de la conversión, son suficientes para los cálculos. La presión total fue esencialmente constante a 790 mm de mercurio. El calor de reacción era casi constante en un amplio intervalo de temperatura, e igual a -22 700 cal/mol g de dióxido de azufre que reacciona. La mezcla gaseosa era predominantemente aire, por lo que su calor específico puede considerarse igual al de éste. La densidad global del catalizador empacado en el reactor era de 64 lb/pie^3.

De la Fig. 13-7 es evidente que la temperatura de entrada a través del diámetro no es constante, sino que varía de un valor máximo de 400 °C en el centro hasta un valor de 197 °C en la pared. Puesto que el método unidimensional que se usará para resolver este ejemplo, se basa en una temperatura radial uniforme, usaremos un valor medio de 364 “C. En el modelo bidimensional que se considera en el Ej. 13-7, se puede tomar en cuenta el perfil real de temperaturas de entrada.

Para el coeficiente de transferencia de calor del gas a la pared del tubo se tomó h_w = 6.3 Btu/(h)(pie)^2(°F). La temperatura de la pared del tubo es 197 “C.

SOLUCIÓN: La ecuación de conservación de la energía para un elemento de reactor de altura dz es, de acuerdo a la Ec. (5-16),

$$-(-22{,}700)F(1.8)\,dx + 6.3\pi\frac{2.06}{12}(197 - T)1.8\,dz = F_t c_p\,dT(1.8) \qquad \text{(A)}$$

En esta expresión se ha introducido el factor 1.8 °F/°C, de manera que la temperatura pueda expresarse en grados centígrados

$$F = 350\pi\left(\frac{1.03}{12}\right)^2\frac{1}{31.2}(0.065) = 0.017 \text{ moles lb/h}$$

El número 31.2 es el peso molecular de la alimentación que contiene 6.5 mol% de SO_2. La capacidad calorífica de la mezcla reaccionante, que se supone ser la del aire, a una temperatura promedio de 350 °C, es de 0.26 Btu/(lb)(°F). Por tanto,

$$F_t c_p = 350\pi\left(\frac{1.03}{12}\right)^2(0.26) = 2.11 \text{ Btu/°F}$$

Sustituyendo estos valores en la Ec. (A), se encuentra

$$0.017(22,700)\,dx - 3.40(T - 197)\,dz = 2.11\,dT$$

o

$$\frac{dT}{dz} = 182\frac{dx}{dz} - 1.61(T - 197) \tag{B}$$

La expresión de conservación de la masa [Ec. (12-2)] puede escribirse como

$$\pi\left(\frac{1.03}{12}\right)^2 \mathbf{r}_p \rho_B\,dz = F\,dx = 0.017\,dx$$

La densidad global del catalizador empacado es 64 lb/pie³. Por tanto, la Ec. (B) se simplifica a la forma

$$\frac{dx}{dz} = \frac{\mathbf{r}_p}{0.0112} \tag{C}$$

En contraste con los ejemplos anteriores, la velocidad de la reacción no se expresa en forma de ecuación, sino como una tabulación de datos experimentales en función de x y T. En realidad, una expresión simple de primero o segundo orden no correlacionaría los datos para esta reacción. En lugar de ello, se ha determinado que, para explicar los datos, se requiere una ecuación de tipo de Langmuir, basada en la adsorción de oxígeno en el catalizador. Esta ecuación se desarrolló y se comprobó en el Ej. 9-2. Es mas conveniente usar en este ejercicio la tabulación de las velocidades que la ecuación de velocidad. Las unidades de $\mathbf{r}_p$ en la Ec. (C) deben ser mol lb que han reaccionado/(h)(lb catalizador), pero las cifras de estas unidades son numéricamente equivalentes a mol g/(h)(g catalizador), por lo que se pueden usar directamente los datos de la Tabla 13-4.

El método de resolución es el mismo que el del Ej. 13-5.

La Ec. (C) con datos de r_p de la Tabla 13-4 es una expresión que corresponde a la forma $dx/dz = f(x, T)$. De la misma manera, la Ec. (B) tiene por forma $dT/dz = f(x, T)$. Por consiguiente, la resolución numérica puede volver a llevarse a cabo con el método de Runge-Kutta. Hay dos variables dependientes, por lo que el método y las ecuaciones para el cálculo son los mismos que se usaron en el Ej. 4-7. Los cálculos se inician con la alimentación, $z = 0$, $x = 0$, $t = 364$ °C. Se seleccionaron incrementos de profundidad de lecho catalítico, Δz y se obtienen x y *Tal* final de cada incremento en base a las Ecs. (C) y (B).

En la Tabla 13-5 se resumen los resultados obtenidos con $\Delta z = 0.001$ pie, mismos que se ilustran gráficamente en la Fig. 13-12. Es evidente que la temperatura media calculada nunca se eleva de manera apreciable por encima del valor de entrada de 364 °C. De hecho, cuando se llega a una profundidad de lecho de aproximadamente 0.2 pie, la temperatura es tan baja que la velocidad ya no es suficientemente alta para producir un aumento significativo de la conversión.

Tabla 13-5 Conversión y temperatura en un reactor para SO_2, basado eh cálculos con el modelo unidimensional.

Conversión	t, °C	Profundidad del lecho catalítico, pies
0	364	0
0.05	365	0.029
0.10	365	0.065
0.15	362	0.112
0.18	357	0.149
0.21	351	0.020
0.24	(300)	(0.5)

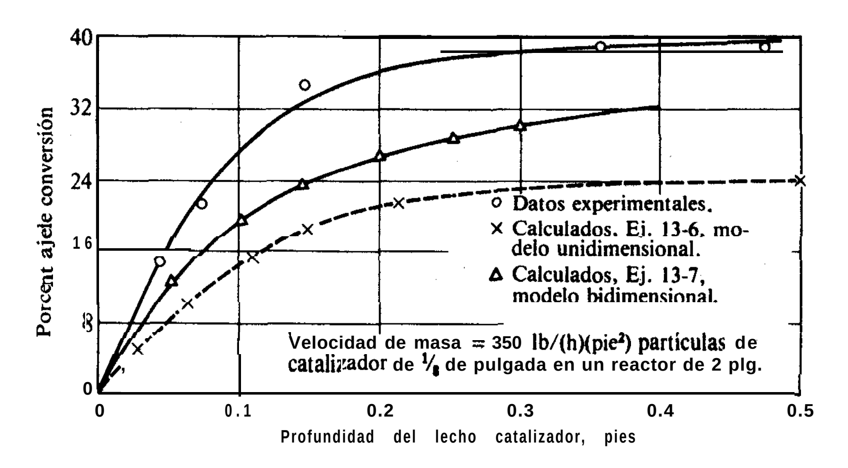


Fig. 13-12 Comparación de las conversiones calculadas y experimentales de SO_2 en un reactor.

En el reactor experimental utilizado por Schuler y cols.,[28] la baja temperatura de la pared resulta en gradientes de temperatura muy considerables. Esto quiere decir que es posible que la temperatura media global sea baja, pero las temperaturas cerca del centro del lecho pueden ser lo suficientemente grandes para originar una cantidad significativa de reacción. Este es un factor determinante entre las grandes diferencias obtenidas en la curva de conversión experimental y los resultados calculados en este ejemplo, ambos mostrados en la Fig. 13-12. Una cantidad crítica en el método simplificado de diseño aplicado a este problema, es el coeficiente de transferencia térmica en la pared. Pequeños cambios de h_w pueden originar grandes diferencias en la conversión. En la siguiente sección se repite este ejemplo, pero esta vez tomando en cuenta los gradientes de temperatura radial de concentración.

El modelo unidimensional es especialmente útil para investigar sistemas de reactores complejos. Por ejemplo, Lucas y Cielbin,[29] han utilizado este enfoque para diseñar reactores de etapas múltiples para la síntesis de amoníaco. Los cálculos de diseño incluyendo gradientes radiales tomarían mucho tiempo, aun con la ayuda de computadoras digitales. Con el modelo unidimensional, es posible evaluar resultados aproximados y los efectos de los cambios en las condiciones de operación para una serie de reactores, con muy poco tiempo de computador.

13-6 Modelo bidimensional

En esta sección consideraremos un diseño más exacto al tomar en cuenta las variaciones radiales de temperatura y concentración. Un tratamiento minucioso incluiría la distribución radial de la velocidad, consideraría los gradientes radiales de concentración y temperatura, por medio del uso de números de Peclet, que en sí mismos también varían con la posición radial, y tomaría en cuenta la dispersión axial de la masa y la energía. Estos conjuntos de ecuaciones diferenciales parciales elípticas tienen resoluciones numéricas bastante difíciles, pues constituyen problemas de valores límite. Además, no se dispone de datos de transporte adecuados para considerar la variación radial de la velocidad y de los números de Peclet. Por otra parte, las condiciones límite a la entrada del lecho son complejas cuando la temperatura varía radialmente. Young y Finlayson[30] han presentado la solución de este problema para el caso de velocidad uniforme y números de Peclet en la dirección radial. Las expresiones de conservación para estas condiciones son las Ecs. (13-2) y (13-19). Sus resultados indican que, para condiciones no adiabaticas y no isotérmicas, la dispersión axial puede ser importante aun para lechos catalíticos de gran magnitud. Los métodos numéricos que se requieren para la resolución de las Ecs. (13-2) y (13- 19) son bastante complicados y no los discutiremos, excepto para hacer notar la técnica de colocación ortogonal, [31] que constituye un método comprobado y eficiente.

[28] R. W. Schuler, V. P. Stallings y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 4, 48,* 19 (1952).
[29] K. Lucas y D. Gelbin, *Brit. Chem. Eng.*, 7, 336 (1962).
[30] L. C. Young y B. A. Finlayson, *Ind. Eng. Chem., 12,* 412 (1973).
[31] B. A. Finlayson, *Chem. Eng. Sci., 26,* 1081 (1971); J. V. Villadsen y W. E. Stewart, *Chem. Eng. Sci., 22,* 1483 (1967).

Para ilustrar el modelo bidimensional despreciaremos la dispersión axial de la masa y la energía. Esto significa omitir los términos a base de $\partial^2/\partial z^2$ en las Ecs. (13-2) y (13-19). Si la Ec. (13-2) se expresa en términos de conversión, las dos expresiones de conservación son (G = velocidad de masa):

$$\frac{\partial x}{\partial z}-\frac{d_p}{\mathrm{Pe}_r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial x}{\partial r}+\frac{\partial^2 x}{\partial r^2}\right)-\frac{\mathbf{r}_p\rho_B}{(G/\bar{M})y_0}=0 \qquad (13\text{-}27)$$

y

$$-Gc_p\frac{\partial T}{\partial z}+(k_e)_r\left(\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\partial T}{\partial r^2}\right)-\mathbf{r}_p\rho_B\,\Delta H=0 \qquad (13\text{-}28)$$

donde $(G/M)y_0 = u_0 C_0$ = velocidad molar de alimentación de reactante por unidad de área del reactor

M = peso molecular promedio de la corriente de alimentación

y_0 = fracción molal de reactante en la alimentación

El objetivo consiste en resolver las Ecs. (13-27) y (13-28) para la temperatura y la conversión en cualquier punto del lecho catalítico. La resolución de estas ecuaciones parabólicas es un problema de valores iniciales en el que las únicas condiciones límite (en la dirección axial) que se necesitan son las de la entrada al lecho. Por tanto, se requiere conocer los perfiles de la temperatura de alimentación y de la conversión a lo largo del **diámetro** del reactor. Otras condiciones límite aplicables a cualquier localización axial son que la conversión es plana ($\partial x/\partial r = 0$) tanto en la línea central como en la pared del tubo. El gradiente de temperatura en la línea central es cero, pero la condición en la pared está determinada por las características de transferencia de calor. En la siguiente ilustración se mantiene constante la temperatura de la pared por medio de un líquido (etilenglicol) a ebullición, en una chaqueta que rodea al reactor. En otros casos, la temperatura de la pared puede variar con z. Por ejemplo, si el fluido en la chaqueta o en los alrededores está a T_s y el coeficiente de transferencia de calor entre la superficie interior de la pared y los alrededores es U, la condición límite apropiada es

$$U(T_w - T_s) = -k_e\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_w \qquad (13\text{-}29)$$

donde $(\partial T/\partial r)_w$ es el gradiente de temperaturas en la pared del reactor.

La información de transporte que se necesita, además de la del modelo **unidimensional**, son los valores radiales de D_e (o Pe) y k_e. En la **Sec.** 13-3 (Fig. 13-5) se presentaron las difusividades radiales. **A** continuación se resume la información disponible sobre conductividades térmicas efectivas.

Conductividades térmicas efectivas. En un lecho de partículas sólidas por el que esté pasando un fluido, el calor puede transmitirse en dirección radial por medio de di-

versos mecanismos: a través de las partículas por conducción, a través del fluido por conducción y convexión, y por radiación. Al escribir las Ecs. (13-19) y (13-28), se ha supuesto que toda esta transferencia de calor se verifica por conducción de acuerdo a una conductividad térmica efectiva $(k_e)_r$. Esto equivale a suponer que el lecho se sustituye por un sólido con una conductividad térmica igual a $(k_e)_r$. En vista de los diferentes mecanismos que participan, $(k_e)_r$ es una propiedad del lecho. Su valor depende de un gran número de variables, tales como la velocidad de flujo del fluido, el diámetro de las partículas, la porosidad, la conductividad térmica molecular del fluido y de la fase sólida, y del nivel de temperaturas. Por consiguiente, el método más lógico para correlacionar los datos consiste en dividir $(k_e)_r$ en contribuciones individuales, cada una de las cuales corresponde a un mecanismo de transferencia de calor. Se han desarrollado muchas correlaciones[32] sobre esta base, que pueden usarse para estimar $(k_e)_r$. Para mezclas reaccionantes gaseosas, el intervalo de valores numéricos de $(k_e)_r$ es de 0.1 a 0.3 Btu/(h)(pie)(°R) [o 0.17 a0.52 J/(m)(s)(K)] a temperaturas inferiores a 500 °F. A temperaturas más altas, la radiación de partícula a partícula puede conducir a valores más altos.

Aplicación del modelo bidimensional. Existen[33] diversos métodos numéricos para resolver las Ecs. (13-27) y (13-28) con condiciones límite aproximadas. Por simplicidad, describiremos un método explícito poco sofisticado basado en establecer las ecuaciones diferenciales en forma de diferencias. La resolución se lleva a cabo empezando a la entrada del reactor y procediendo por etapas, primero radial y después axialmente, hasta llegar a la profundidad de lecho deseada.

Si n y L representan el número de incrementos en las direcciones radial y axial, respectivamente, y Δr y Δz son sus magnitudes,

$$r = n\,\Delta r \tag{13-30}$$

$$z = L\,\Delta z \tag{13-31}$$

La temperatura en cualquier punto del lecho puede representarse como $T_{n,L}$, esto es, la temperatura a $r = n\Delta r$ y $z = L\Delta z$. Nótese que r se mide del centro del lecho y z de la entrada de la alimentación.

La primera diferencia de temperaturas en la dirección r puede escribirse como

$$\Delta_r T = T_{n+1,L} - T_{n,L} \tag{13-32}$$

Análogamente, la primera diferencia en la dirección z es

$$\Delta_z T = T_{n,L+1} - T_{n,L} \tag{13-33}$$

---

[32] E. Singer y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Prog.*, 46, 343 (1950); W. B. Argo y J. M. Smith, *Chem. Eng. Prog.*, *49,443* (1953); John Beek, Design of Packed Catalytic Reactors, en "Advances in Chemical Engineering", Vol. 3, Pág. 229, Academic Press, Inc., New York, 1962; S. Yagi y N. Wakao, *AIChE J.*, 5, 71 (1960); A. P. deWasch y G. F. Froment, *Chem. Eng. Sri., 27, 567* (1972).

[33] Véase Leon Lapidus, "Digital Computation for Chemical Engineers", McGraw-Hill Book Company, New York, 1960, y V. Hlavacek y J. Votruba, Cap. 6, Págs. 355-359, "Chemical Reactor Theory", editado por Leon Lapidus y N. R. Amundson, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1977.

La segunda diferencia central en la dirección r es

$$\Delta_r^2 T = (T_{n+1,L} - T_{n,L}) - (T_{n,L} - T_{n-1,L}) \qquad (13\text{-}34)$$

Con estas definiciones, la forma aproximada de la Ec. (13-28) en términos de diferencias 0 incrementos es

$$T_{n,L+1} = T_{n,L} + \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2}\frac{(k_e)_r}{Gc_p} \times \left[\frac{1}{n}(T_{n+1,L} - T_{n,L}) + T_{n+1,L} - 2T_{n,L} + T_{n-1,L}\right] - \frac{\Delta H \bar{r}_P \rho_B \Delta z}{Gc_p} \qquad (13\text{-}35)$$

Similarmente, la Ec. (13-27) en forma de incrementos es

$$x_{n,L+1} = x_{n,L} + \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2}\frac{d_P}{\mathrm{Pe}_r} \times \left[\frac{1}{n}(x_{n+1,L} - x_{n,L}) + x_{n+1,L} - 2x_{n,L} + x_{n-1,L}\right] + \frac{\bar{r}_p \rho_B \bar{M} \Delta z}{Gy_0} \qquad (13\text{-}36)$$

Suponiendo que sea posible estimar la magnitud de los términos de reacción en los que interviene $\bar{r}_P$, las Ecs. (13-35) y (13-36) pueden resolverse por etapas para obtener la conversión. La primera etapa consiste en calcular valores de T y x a lo largo del diámetro, a $z = 1\ \Delta z$ o $L = 1$, a partir de valores conocidos a $L = 0$. Después se procede con el siguiente incremento longitudinal, $L = 2$, y así sucesivamente. Se puede evitar la forma indeterminada de las ecuaciones a $n = 0$ usando las expresiones especiales,

$$T_{0,L+1} = T_{0,L} + \frac{2\,\Delta z}{(\Delta r)^2}\frac{(k_e)_r}{c_p G}(2T_{1,L} - 2T_{0,L}) - \frac{\Delta H \bar{r}_P \rho_B \Delta z}{Gc_p} \qquad (13\text{-}37)$$

$$x_{0,L+1} = x_{0,L} + \frac{2\,\Delta z}{(\Delta r)^2}\frac{d_P}{\mathrm{Pe}_r}(2x_{1,L} - 2x_{0,L}) + \frac{\bar{r}_P \rho_B \bar{M} \Delta z}{Gy_0} \qquad (13\text{-}38)$$

derivadas de la regla de L'Hôpital.

El efecto de los términos de reacción en las Ecs. (13-35) y (13-36) consiste, para una reacción exotérmica, en causar un aumento tanto de la temperatura como de la conversión. Puesto que la velocidad depende de la temperatura y la composición, y el valor promedio del incremento L a $L + 1$ no se conoce hasta que se resuelven las Ecs. (13-35) y (13-36), lo indicado es hacer un procedimiento de tanteo. Los cálculos se ilustran en el Ej. 13-7, donde se recalcula el problema del reactor de SO, del Ej. 13-6, tomando en cuenta las variaciones radiales. En este ejemplo, se dispone de datos experimentales para la velocidad total. Esta información se obtuvo para el mismo tamaño de gránulos catalíticos y para la misma velocidad de gas del reactor integral. Por tanto, los efectos del transporte interno y externo sobre la velocidad total,

fueron iguales para las condiciones de laboratorio con las que se midió r_p y el reactor integral que se va a diseñar. De esta forma no es necesario considerar los cálculos discutidos en el Cap. 12 para la evaluación de la concordancia entre la velocidad total y las condiciones de transporte en el reactor a gran escala. En la mayoría de los casos es necesario evaluar las velocidades totales a partir de velocidades intrínsecas, factores de efectividad y coeficientes de transporte externo.

Ejemplo 13-7. Recalcule la curva de conversión en función de la profundidad del lecho del reactor para SO_2 del Ej. 13-6, empleando el método bidimensional y suponiendo que $(k_e)_r$, $(D_e)_r$, y G son constantes. El perfil de temperatura a la entrada del reactor se muestra en la siguiente tabla y se grafica en la Fig. 13-13:

Temperatura de la alimentación, °C	400.1	399.5	400.1	400.4	376.5	316.1	197.0
Posición radial	0.023	0.233	0.474	0.534	0.797	0.819	1.000

La composición de reactantes a lo largo del diámetro puede suponerse constante.

SOLUCIÓN: La conductividad térmica efectiva calculada a partir de la correlación de Argo[34] es 0.216 Btu/(h)(pie)(°F). El número de Peclet con la Fig. 13-5 es 9.6 para las condiciones de este ejemplo. Las cantidades que se necesitan en las Ecs. (13-35) y (13-36) son:

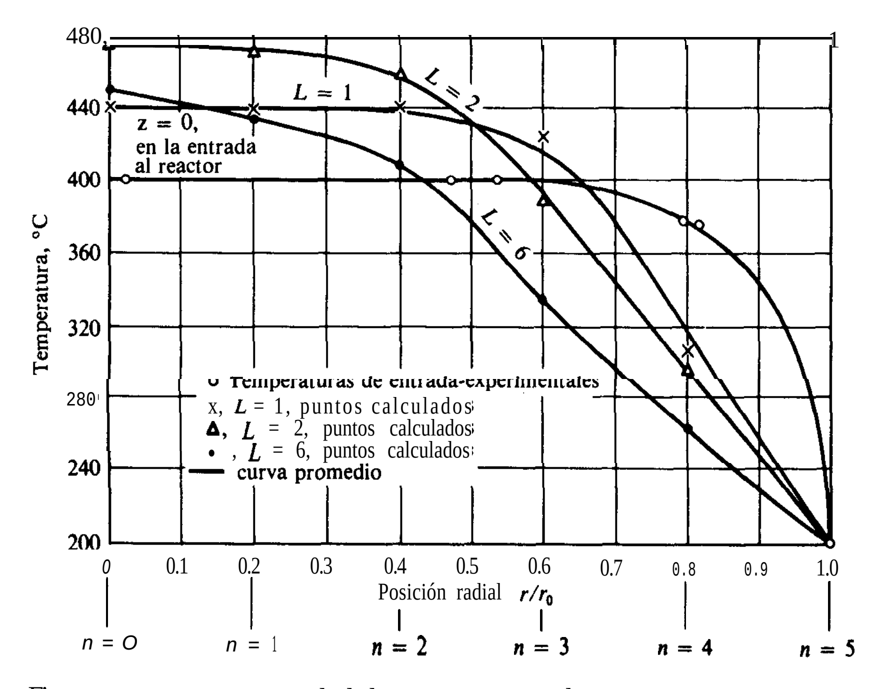


Fig. 13-13 Temperaturas calculadas en un reactor de SO_2.

[34] W. B. Argo y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr. 49, 443* (1953).

$$\frac{k_e}{c_p G} = \frac{0.0216}{0.26(350)} = 0.00238 \text{ pies}$$

$$\frac{d_P}{\text{Pe}_r} = \frac{1/8}{12(9.6)} = 0.00109 \text{ pies}$$

Ecuaciones de temperatura y conversión. Es conveniente dividir el radio del lecho en cinco incrementos, de manera que

$$\Delta r = 0.2 r_0 = 0.2\left(\frac{1.03}{12}\right) = 0.0172 \text{ pies}$$

Si Δz se toma igual a 0.05 pies,

$$\frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} = \frac{0.05}{0.0172^2} = 170 \text{ pies}^{-1}$$

Luego, los coeficientes en las Ecs. (13-35) y (13-36) son como sigue:

$$\frac{k_e}{c_p G}\frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} = 0.00238(170) = 0.404 \qquad \text{adimensional}$$

$$\frac{d_P}{\text{Pe}_r}\frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} = 0.00109(170) = 0.185 \qquad \text{adimensional}$$

$$\frac{\Delta H \bar{\mathbf{r}}_P \rho_B \Delta z}{G c_p} = \frac{-22{,}700(64)(0.05)\bar{\mathbf{r}}_P}{350(0.26)} = -798\bar{\mathbf{r}}_P \qquad {}^\circ\text{C}$$

$$\frac{\bar{\mathbf{r}}_P \rho_B \bar{M} \Delta z}{G y_0} = \frac{64(31.2)(0.05)\bar{\mathbf{r}}_P}{350(0.065)} = 4.38\bar{\mathbf{r}}_P \qquad \text{adimensional}$$

Sustituyendo estos valores en las Ecs. (13-35) y **(13-36),** se obtienen expresiones de trabajo para calcular la temperatura y la conversión a una profundidad de lecho de $L + 1$, a partir de datos previos de profundidad de lecho igual a L. De esta forma

$$T_{n,L+1} = T_{n,L} + 0.404 \times \left[\frac{1}{n}(T_{n+1,L} - T_{n,L}) + T_{n+1,L} - 2T_{n,L} + T_{n-1,L}\right] + 798\bar{\mathbf{r}}_P \qquad \text{(A)}$$

$$x_{n,L+1} = x_{n,L} + 0.185 \times \left[\frac{1}{n}(x_{n+1,L} - x_{n,L}) + x_{n+1,L} - 2x_{n,L} + x_{n-1,L}\right] + 4.38\bar{\mathbf{r}}_P \qquad \text{(B)}$$

Cálculos para el primer incremento de la profundidad del lecho. (L = 1). La distribución de la temperatura de entrada se conoce y esta **graficada** en la Fig.

13-13 y la conversión a la entrada será cero en todas las posiciones radiales. Partiendo de $n = 1$, las temperaturas $T_{0,0}$, $T_{1,0}$ y $T_{2,0}$, tal como se leen en la Fig. 13-13, son todas iguales a 400 "C. Sustituyendo estos valores en la Ec. (A) se obtiene $T_{1,1}$ en términos de la velocidad promedio $\bar{r}_P$ en el incremento de profundidad del lecho de 0 a $L = 1$ ($z = 0.05$ pies):

$$T_{1,1} = T_{1,0} + 0.404\left[\frac{1}{1}(T_{2,0} - T_{1,0}) + T_{2,0} - 2T_{1,0} + T_{0,0}\right] + 798\bar{r}_P$$

$$= 400 + 0.404(0) + 798\bar{r}_P = 400 + 798\bar{r}_P \qquad \text{(C)}$$

Puesto que $x_{0,0}$, $x_{1,0}$ y $x_{2,0}$ son todos igual a 0, la Ec. (B) da, para la conversión a $n = 1$ y $L = 1$,

$$x_{1,1} = 0 + 0.185(0) + 4.38\bar{r}_P = 4.381, \qquad \text{(D)}$$

Las Ecs. (C) y (D), los datos de velocidad, la Tabla 13-4 o la Fig. 13-11, constituyen las tres correlaciones entre las cantidades desconocidas $T_{1,1}$, $x_{1,1}$ Y $\bar{r}_P$. Un método de solución es seguir los cuatro pasos siguientes.

1. Suponga un valor de $\bar{r}_P$, después de obtener $r_{1,0}$, de la Fig. 13-11.
2. Calcule $T_{1,1}$ y $x_{1,1}$ mediante las Ecs. (C) y (D).
3. Evalúe la velocidad $r_{1,1}$ al final del incremento, usando la Fig. 13-11.
4. Promedie $r_{1,1}$ y $r_{1,0}$ y compare el resultado con el valor de $\bar{r}_P$ supuesto. Si no se obtiene concordancia, repita la secuencia con un nuevo valor de $\bar{r}_P$.

Siguiendo este procedimiento, a 400 °C y conversión cero se tiene

$$r_{1,0} = 0.055$$

Suponemos que $\bar{r}_P = 0.051$. Entonces, de las Ecs. (C) y (D),

$$T_{1,1} = 400 + 798(0.051) = 441°C$$

$$x_{1,1} = 4.38(0.051) = 0.223$$

De la Fig. 13-11 a 441 °C y 22.3% de conversión, $r_{1,1} = 0.046$. Por tanto,

$$\bar{r}_P = \frac{0.055 + 0.046}{2} = 0.0505$$

Este resultado es muy cercano al valor supuesto de 0.051. Por tanto, la temperatura y conversión calculadas para $n = 1$ y $L = 1$ pueden tomarse como 441 °C y 22.3%.

El mismo resultado se aplicaría para $n = 0$, y 2, debido a que la temperatura a la entrada es de 400 °C hasta una posición radial de $n = 3$ ($r/r_0 = 0.6$) según se muestra en la Fig . 13- 13. Para $n = 3$, la situación cambiar8 debido a que

$T_{4,0}$ = 376 °C. Haciendo los cálculos por pasos en esta posición radial y empezando con:

$$r_{3,0} = 0.055$$

suponemos que $\bar{r}_P$ = 0.046. Entonces, de la Ec. (A),

$$T_{3,1} = 400 + 0.404[\tfrac{1}{3}(376 - 400) + 376 - 2(400) + 400] + 798(0.046)$$
$$= 400 - 13 + 37 = 424°C$$

$$x_{3,1} = 0 + 4.38(0.046) = 0.201$$

De la Fig. 13-11, a 424 °C y 20.1% de conversión, $r_{3,1}$ = 0.037, Y

$$\bar{r}_P = \frac{0.055 + 0.037}{2} = 0.046$$

Prosiguiendo con los cálculos, para n = 4 (r/r_0 = 0.8), donde $T_{4,0}$ = 376 °C y $x_{4,0}$ = 0, tenemos

$$r_{4,0} = 0.029$$

y suponiendo $\bar{r}_P$ = 0.015. Entonces,

$$T_{4,1} = 376 + 0.404[\tfrac{1}{4}(197 - 376) + 197 - 2(376) + 400] + 798(0.015)$$
$$= 376 - 83 + 12 = 305°C$$
$$x_{1,1} = 0 + 4.38(0.015) = 0.066$$

A partir de la Fig. 13-11, a 305 °C y x = 0.066, es evidente que la velocidad está cerca de cero. Luego,

$$\bar{r}_P = \frac{0.029 + 0}{2} = 0.015$$

que concuerda con el valor supuesto. Por tanto para n = 4 y L. = 1, la temperatura calculada será de 305 °C y la conversión de 6.6%.

Puesto que a n = 5 se alcanza la pared, la temperatura permanece a 197 °C. La velocidad a esta temperatura es cero; de manera que no habrá conversión debida a la reacción. Por tanto, $T_{5,1}$ = 197 °C y $x_{5,1}$ = 0. A mayores profundidades del lecho, la conversión en la pared no será cero, no por causa de la reacción, sino debido a la difusión del producto SO, desde el centro del tubo.

Los cálculos se deberán hacer ahora a través del radio del reactor para L = 1 y (z = 0.05 pies). Los resultados de la temperatura se indican con los seis puntos marcados con x en la Fig. 13-13. Los resultados calculados por el procedimiento paso a paso, no forman una curva continua a poca profundidad del

lecho. Por tanto, es deseable, antes de proceder al siguiente incremento, trazar una curva promedio para esta profundidad de lecho, como se indica en la Fig. 13-13. Los valores calculados y la curva correspondiente para la conversión, se muestran en la Fig. 13-14. Las temperaturas y conversiones leídas de las curvas promedio y que se usarán en los cálculos para $L = 2$, se dan en la Tabla 13-6.

Resultados para incrementos sucesivos. ($L = 2$ a 6). Los perfiles de temperatura y conversión para incrementos sucesivos de la profundidad del lecho pueden obtenerse con cálculos similares. Los resultados a $L = 2$ se incluyen también en las Figs. 13-13 y 13-14. Los valores calculados forman una curva más uniforme que los de $L = 1$. Las cantidades a $L = 2$ que se muestran en la Tabla 13-6, fueron leídas de las curvas uniformes. Estos, más bien que los puntos calculados, se aplican en los cálculos para la siguiente profundidad de lecho. A mayores profundidades de lecho, los valores tabulados corresponden a los calculados directamente de las ecuaciones. Se llega a una conversión de 68% en el centro cuando $z = 0.30$ pies y en la pared se obtiene 12%. La temperatura alcanza un valor máximo a 504 °C a $z = 0.20$ pies, y después disminuye a mayores profundidades de lecho, debido a que la transferencia radial de calor hacia la pared supera al calor desprendido por la reacción. Los perfiles de temperatura y conversión a $z = 0.30$ también se incluyen en las Figs. 13-13 y 13-14.

Conversión y temperatura medias. Las conversiones y temperatura medias globales a cualquier profundidad se obtienen por integración grafica de los per-

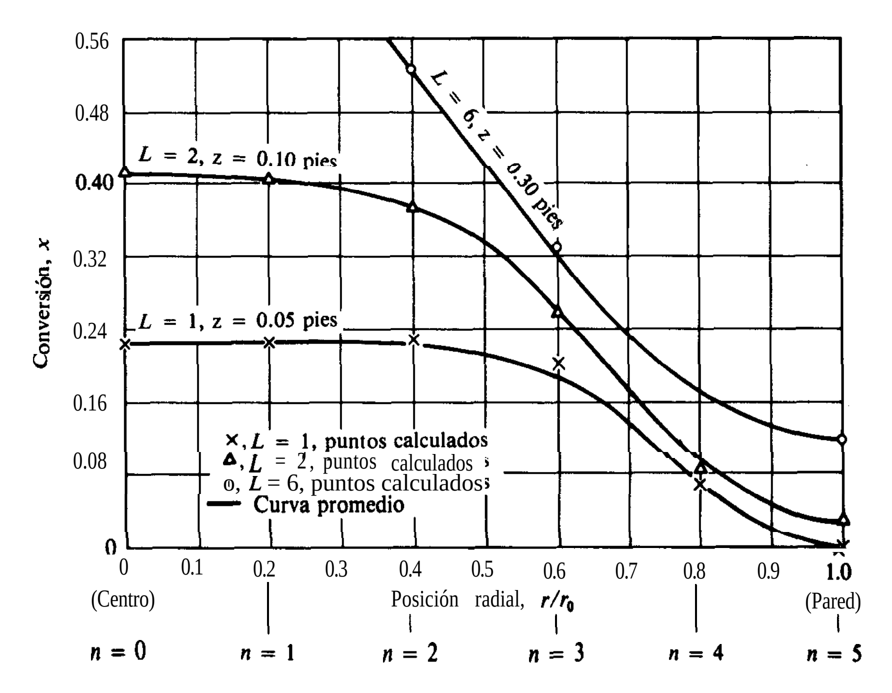


Fig. 13-14 Conversiones calculadas en un reactor de SO_2.

Tabla 13-6 Temperaturas y conversiones para la oxidación de SO_2, usando un modelo bidimensional

Profundidad del lecho, pies	Posición radial					
	0 (centro)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0 (pared)
	Temperatura, °C					
$L = 0, z = 0$	400	400	400	400	376	197
$L = 1, z = 0.05$	441	441	437	418	315	197
$L = 2, z = 0.10$	475	471	458	390	298	197
$L = 3, z = 0.15$	496	488	443	378	285	197
$L = 4, z = 0.20$	504	476	437	360	278	197
$L = 5, z = 0.25$	470	466	415	350	269	197
$L = 6, z = 0.30$	451	435	412	334	265	197
	Conversión					
$L = 0, z = 0$	0	0	0	0	0	0
$L = 1, z = 0.05$	0.223	0.223	0.216	0.186	0.066	0
$L = 2, z = 0.10$	0.411	0.402	0.380	0.258	0.090	0.027
$L = 3, z = 0.15$	0.557	0.540	0.464	0.293	0.110	0.053
$L = 4, z = 0.20$	0.658	0.607	0.510	0.311	0.130	0.072
$L = 5, z = 0.25$	0.686	0.638	0.527	0.318	0.150	0.096
$L = 6, z = 0.30$	0.684	0.650	0.525	0.337	0.173	0.122

files radiales de temperatura y conversión. La temperatura media global es el valor que resulta cuando la corriente a través del reactor está completamente mezclada en la dirección radial. Por tanto, debe promediarse el producto de la capacidad calorífica y la temperatura en cada posición radial. Para un elemento dr, la capacidad calorífica de la corriente será $G(2\pi r\, dr)c_p$. Por consiguiente, la temperatura media global está dada por la ecuación

$$\bar{T}_b = \frac{\int_0^{r_0} G(2\pi r\, dr)c_p T}{\pi G r_0^2 \bar{c}_p} = \frac{2\int_0^{r_0} T c_p r\, dr}{r_0^2 \bar{c}_p}$$

Al sustituir r por la variable $n = r/r_0$, esta expresión se transforma en

$$\bar{T}_b = \frac{2}{\bar{c}_p}\int_0^1 T c_p n\, dn \tag{E}$$

En la Ec. (E), c_p es el calor específico a la temperatura T, y $\bar{c}_p$ corresponde a la temperatura media global $\bar{T}_b$. La Ec. (E) puede integrarse graficando el producto $Tc_p n$ en función de n y evaluando el área sostenida por la curva.

Análogamente, la conversión media global $\bar{x}_b$ corresponde a un mezclado radial completo del flujo que pasa a través del reactor. Las moles de SO, conver-

tidas en un eiemento de espesor dr son $x(G/\bar{M})\, y_0 2\pi r\, dr$, donde $G/\bar{M}$ representa el total de moles por unidad de área que entra al reactor, y y_0 es la fracción molar del SO_2 en la alimentación.

Integrando con respecto a todos los elementos radiales se obtiene

$$\frac{\pi G r_0^2 y_0 \bar{x}_b}{\bar{M}} = \int_0^{r_0} x \frac{G}{\bar{M}} y_0 2\pi r\, dr$$

$$\bar{x}_b = \frac{2\int_0^{r_0} xr\, dr}{r_0^2}$$

Si r/r_0 se sustituye por n, entonces[35]

$$\bar{x}_b = 2\int_0^1 xn\, dn \qquad \text{(F)}$$

Con los datos de la Tabla 13-6 se pueden trazar gráficas para $Tc_p n$ y xn en función de n, para representar los valores de las integrales en las Ecs. (E) y (F). En realidad, la cantidad que nos interesa es la conversión media. La Tabla 13-7 muestra los valores de xn a una profundidad de lecho de z = 0.30 pies. Estos datos se grafican en la Fig. 13-15, y el área es

$$\int_0^1 xn\, dx = 0.150$$

Entonces, de la Ec. (F),

$$\bar{x}_b = 2(0.150) = 0.300 \qquad \text{0 30\% conversión}$$

Tabla 13-7 Datos para el cálculo de la conversión media cuando $L = 6$ ($z = 0.30$ pies)

n	x	xn
0	0.684	0
0.2	0.650	0.130
0.4	0.525	0.210
0.5	0.422	0.211
0.6	0.337	0.202
0.8	0.173	0.139
1.0	0.122	0.1222

[35] La velocidad no aparece en las Ecs. (E) y (F) debido a que se supone que G es constante a lo largo del diámetro del reactor.

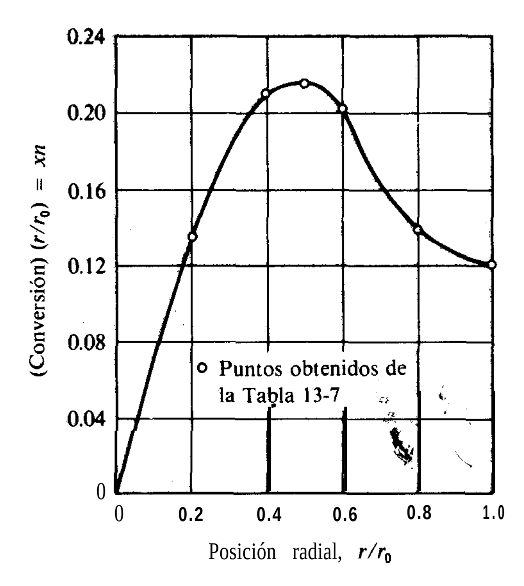


Fig. 13-15 Gráfica para obtener la conversión media.

Se han efectuado determinaciones similares de la conversión media a otras profundidades de lecho. Los resultados se muestran en la Fig. 13-12, en la cual se incluyen también las conversiones medias y las calculadas mediante el procedimiento simplificado del Ej. 13-6. El modelo bidimensional da como resultado una mejor concordancia que el procedimiento del modelo unidimensional, pero las conversiones calculadas siguen siendo inferiores a los resultados experimentales. Young y Finlayson[36] han sugerido que no es válido aplicar las Ecs. (13-27) y (13-28) a las condiciones experimentales de este ejemplo. Predijeron conversiones que concuerdan bien con la Fig. 13-12 con un modelo que incluye dispersión axial de masa y calor. Además, Ahmed y Fahien[37] han obtenido una buena concordancia al despreciar la dispersión axial, pero con una variación radial de $(D_e)_r$ y $(k_e)_r$.

Algunas de las desviaciones en la Fig . 13- 12 pueden deberse a incertidumbre en la difusividad radial y la conductividad térmica. La predicción de resultados está basada en tres conjuntos independientes de datos experimentales: velocidades totales de reacción (Fig. 13-1 1), $(D_e)_r$ y $(k_e)_r$. Para que cualquier modelo produzca resultados confiables es necesario que los valores, especialmente los de la conductividad térmica y la velocidad global, sean muy precisos.

Las temperaturas mostradas en la Fig. 13-18 en forma de curvas continuas, representan datos experimentales para las condiciones de este ejemplo. Los valores calculados para r/r_0 de 0.0 y 0.6 se tomaron de la Tabla 13-6 y se grafican como líneas punteadas para propósitos de comparación. Refiriéndonos a la línea del centro (r/r_0 = 0), se ve que los datos calculados son de 10 a 20 °C menores que los valores experimentales, aun cuando la localización del punto ca-

[36] Loc. cit.
[37] M. Ahmed y R. W. Fahien, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 889, 897 (1980).

liente se predice en forma precisa. La comparación para r/r_0 = 0.6, no es tan buena.

Cuando se verifica más de una reacción, los procedimientos de cálculo son similares a los ilustrados en el Ej. 13-7. Se escribe una ecuación de incrementos para cada componente, y estas ecuaciones se resuelven simultáneamente con la ecuación de incrementos de la conservación de la energía. Froment[38] y Carberry y White[39] han usado modelos uni y bidimensionales para predecir la conversión y las temperaturas en un reactor de lecho fijo para la oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico, CO y CO_2, con un catalizador de V_2O_5. El sistema reaccionante corresponde a

$$\text{o-xileno} \xrightarrow{\text{aire}} \text{anhídrido ftálico} \xrightarrow{\text{aire}} \text{CO}$$
$$\text{o-xileno} \xrightarrow{\text{aire}} CO_2$$

Los cálculos se llevaron a cabo para un reactor conteniendo un conjunto de 2500 tubos de 1 plg empacados con gránulos catalíticos y rodeados de sal fundida para absorber el calor de reacción. Los cálculos mostraron que aun con tubos de sólo 1 plg de diámetro, los gradientes radiales de temperatura son severos para este sistema extremadamente exotérmico. Carberry y White consideraron un reactor de 5 cm de DI empacado con partículas catalíticas de 0.5 cm, que operaba con un número de Reynolds, d_pG/μ de 184. También en este caso, los gradientes radiales y axiales de temperatura, resultaron severos. Se demostró que la difusividad radial tenía poco efecto sobre la conversión a anhídrido ftálico, pero que era sensible al valor de $(k_e)_r$.

Otani[40] ha llevado a cabo un estudio detallado de la reacción

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$$

en un reactor no isotérmico de lecho fijo. Se utilizó un reactor diferencial experimental para obtener una ecuación de la forma de Langmuir-Hinshelwood [por ejemplo, la Ec. (9-32)] para la velocidad intrínseca, midiendo la conversión y la temperatura con gránulos catalíticos cilíndricos (5 x 5 mm), para los que el factor de efectividad era aproximadamente 0.12. Después se usó la ecuación de velocidad *total* y valores estimados de $(k_e)_r$ y $(D_e)_r$, para predecir la información de temperatura y conversión en los tubos del reactor integral. El enfoque es el mismo descrito por las Ecs. (13-27) y (13-28), que se usó en el Ej. 13-7. La concordancia entre los resultados pronosticados y los experimentales fue buena.

[38] G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem.*, *59*, *18* (1967).
[39] J. J. Carberry y D. White, *Ind. Eng. Chem.*, **61(7)**, 27 (1969).
[40] S. Otani, "Some Practices in Petrochemical Process Development", presentado en la 64a. Convención Anual del *AIChE*, New Orleans, marzo, 1969.

13-7 Comportamiento dinámico

Hasta ahora solamente hemos considerado la operación de reactores de lecho fijo en estado estable. La respuesta a las variaciones de velocidad de alimentación, temperatura o velocidad de flujo, también reviste importancia. La respuesta dinámica del reactor a estas perturbaciones involuntarias determina el tipo de instrumentación de control que deberá usarse. Además, si se va a utilizar un control de computador de circuito cerrado, el conocimiento de las características de respuesta es vital para el desarrollo del programa de control.

La resolución de las ecuaciones de conservación de masa y energía en forma de estado estable para reactores de lecho fijo, es bastante compleja. Cuando se consideran condiciones transitorias, la situación se torna prácticamente imposible. Para el caso especial de operación'isotérmica, sólo interviene el balance de masa y resulta posible, para muchos tipos de cinética, obtener soluciones para la conversión en cualquier punto del reactor, en respuesta a fluctuaciones en la alimentación.. Sin embargo, el caso isotérmico es más importante debido a la posibilidad de inestabilidades, y éste es precisamente el problema de difícil solución. Por esta razón, se han hecho grandes esfuerzos para establecer criterios que permitan predecir cuándo se presentarán o desaparecerán las perturbaciones en la alimentación, en vez de tratar de resolver la totalidad del problema de conversión y temperatura en cualquier punto del reactor. En el Ej. 13-5 vimos (Fig. 13-10) que se pueden desarrollar puntos calientes bien definidos cuando una reacción isotérmica se verifica en un reactor de lecho fijo con enfriamiento. Las condiciones de dicho ejemplo causaban que la elevación de temperatura fuera moderadamente alta. Con otras combinaciones de calor de reacción, energía de activación, ecuación de velocidad y velocidad de transferencia de calor a los alrededores, la elevación de temperatura podría ser más pronunciada. En tales casos, una fluctuación positiva de la temperatura o la composición de la alimentación, podría causar una elevación de temperatura tan grande que la reacción se completaría en una sección pequeña del lecho. Este comportamiento sería indeseable debido a la desactivación del catalizador y a la disminución de la selectividad, pero sería más importante aun el hecho de que el reactor resultaría incontrolable. Es evidente que sería de gran ayuda contar con los medios para predecir las condiciones con las cuales se presentaría esta inestabilidad.

Se han propuesto[41,44] diversos criterios para predecir las inestabilidades, y existe un resumen al respecto.[44] Una de las sugerencias más simples es la de Wilson.[45] Este criterio establece que no puede presentarse una inestabilidad cuando

$$\frac{E(T_{\text{máx}} - T_{\text{a}})}{R_g T_{\text{máx}}^2} < 1 \qquad (13\text{-}39)$$

---

[41] J. Beek, en T. B. Drew, J. W. Hoopes, Jr. y Theodore Vermeulen (Ed.), "Advances in Chemical Engineering", Vol. 3, Academic Press, Inc., New York, 1962.

[42] C. H. Barkelew, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 55*, 37 (1959).

[43] J. B. Agnew y 0. E. Potter, *Trans. Inst. Chem. Eng., 44*, 216 (1966).

[44] V. Hlavacek, *Ind. Eng. Chem.*, 62(7), 9 (1970).

[45] K. B. Wilson, *Trans. Inst. Chem. Eng., 24, 77* (1946).

donde $T_{máx}$ y T_{al} son las temperaturas máxima y de los alrededores (medio enfriador). Por ejemplo, usando los resultados del Ej. 13-5, $E/R_g = 2958\ K^{-1}$, en el punto caliente se tiene

$$\frac{E(T_{máx} - T_a)}{R_g T^2_{máx}} = \frac{2{,}958(527 - 427)}{(527)^2} = 1{,}06$$

De acuerdo con este criterio, la operación del reactor está en el punto de inestabilidad, por lo que una perturbación en la alimentación podría provocar una situación incontrolable.

Los cálculos de Froment[46] correspondientes a un reactor para la oxidación de o-xileno, ilustran claramente el efecto de una fluctuación pequeña de la temperatura de la alimentación. Los resultados mostraron que una elevación de 3 °C en la temperatura de la alimentación (de 357 a 360 "C), conduciría a un aumento constante de la temperatura del centro con respecto a la longitud del reactor, en vez del comportamiento estable de una elevación y disminución de temperatura (por ejemplo, como en la Fig. 13-10). Esta situación inestable para esta reacción resulta en una gran pérdida de selectividad; el xileno se convierte casi totalmente en CO y CO_2, en lugar de hacerlo a anhídrido ftálico.

13-8 Variaciones de los reactores de lecho fijo

Lechos catalíticos monolíticos. La eliminación de contaminantes oxidables del aire ha estimulado el desarrollo de catalizadores *monolíticos* para usarse en sistemas de lecho fijo. El soporte del catalizador es una fase parcial o completamente continua, en vez de consistir en partículas individuales. Se han desarrollado muchas formas. Estas estructuras están diseñadas para contar con un área superficial grande, con lo que se obtiene una caída de presión pequeña en el flujo de aire. En uno de los tipos usados, el soporte se prepara en tirasmetálicas rizadas que se forman como esterillas planas. En otra de las formas, la base catalítica es una estructura tipo panal. Un tercer tipo consiste en cilindros con formas de superficies aerodinámicas. En aire fluye alrededor de la superficie externa de los cilindros, tal como lo ilustra la Fig. 13-16. Estas estructuras se hacen de metales o cerámica.

El mayor aliciente para el desarrollo de los lechos catalizadores monolíticos ha sido la reducción de las emisiones de gases de escape de los automóviles,[47] en especial, los hidrocarburos de combustión parcial y el monóxido de carbono. El catalizador de oxidación, que, por lo general, es platino o platino-paladio, puede depositarse electrolíticamente sobre el soporte. Por otra parte, también puede procederse depositando sobre el soporte una capa delgada de alúmina impregnada con platino. Puesto que las reacciones son fuertemente exotérmicas y tienen una energía de activación considerable, la velocidad de reacción es alta. Por consiguiente, los gases reactivos se difunden a distancias cortas en el catalizador poroso antes de que la reacción sea

[46] G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem.*, 59, 18 (1967).
[47] F. G. Dwyer, *Cat. Rev.*, 6(2), 261 (1972).

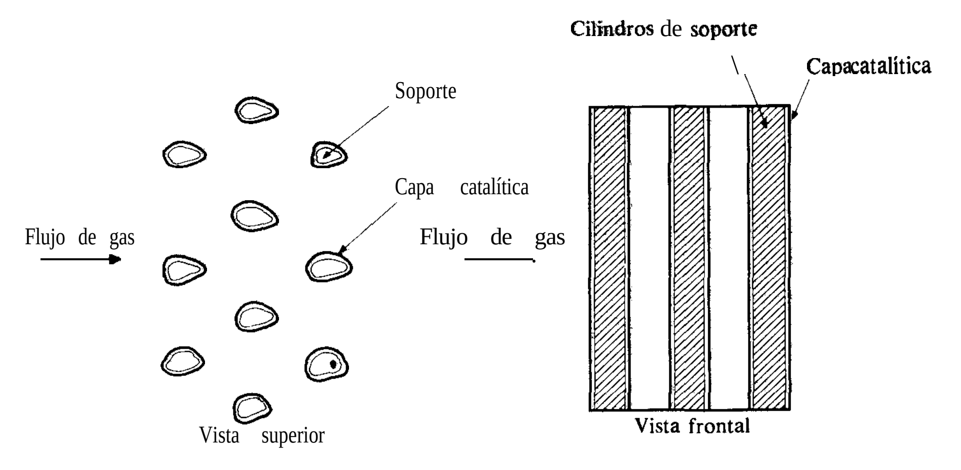


Fig. 13-16 Reactor monolítico de flujo transversal.

completa. De esta manera, sólo se usa una capa muy delgada del catalizador. Por otra parte, en la linea de los gases de escape del motor de un automóvil, el lecho catalítico debe ser mecánicamente fuerte para resistir los esfuerzos mecánicos y térmicos a los que estará sometido, y la caída de presión debe ser baja. Estos requerimientos se satisfacen con más eficiencia con un sistema monolítico que con un lecho convencional de partículas catalíticas individuales.

Puesto que la capa catalítica es delgada, los gradientes intragranulares de temperatura y concentración no son significativas. Además, las altas velocidades de reacción implican que las resistencias a la transferencia de masa y calor gas-sólido pueden ser importantes. La naturaleza continua de la fase sólida introduce la posibilidad de una transferencia de calor por conducción a través del sólido. Finalmente, el alto nivel de temperaturas y los cambios drásticos de la misma en la dirección del flujo, sugieren que la transferencia de calor por radiación puede ser importante. Por estas razones, los modelos para predecir la temperatura y la conversión en los reactores monolíticos son diferentes a los de lechos fijos convencionales. Se han discutido [48-50] modelos matemáticos basados en estos modelos. Cuando se incluyen todos los procesos significativos, la resolución de las ecuaciones de conservación y las condiciones límite es difícil, incluso con métodos numéricos.

Ilustraremos algunos de los aspectos del problema de diseño, considerando un modelo simple que ignora la radiación. Supóngase que el catalizador es continuo en la dirección del flujo de aire (tal como lo indica la Fig. 13-17; la Fig. 13-16 muestra un sistema de flujo transversal) y supóngase que el aire se desplaza con flujo tapón. Supondremos también que el oxígeno está en exceso, de tal manera, que la velocidad

[48] L. L. Hegedus, *AIChE J.*, 21. 849 (1975).

[49] S. T. Lee y R. Aris, Proceedings of the Fourth International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Heidelberg, Sección VI, 232 (1976).

[50] V. Hlavacek, Proceedings of the Fourth International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Heidelberg, Sección VI, 240 (1976).

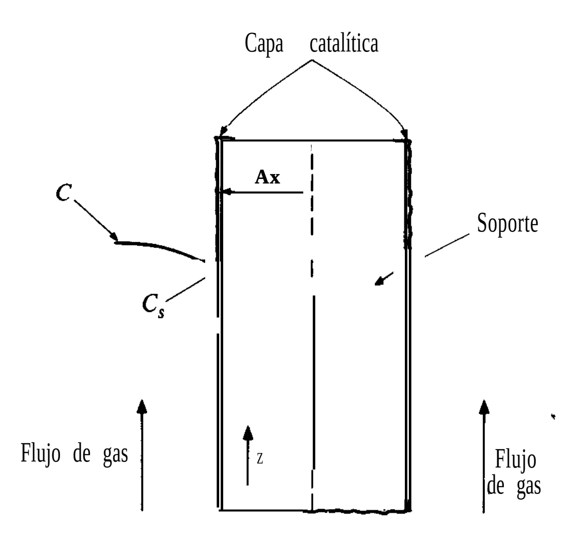


Fig. 13-17 Sección **axial** de un catalizador monolítico.

es de primer orden con respecto a la concentración del contaminante. Entonces, la Ec. (3-1) para una sección de reactor de longitud dz nos da, para la fase gaseosa,

$$Q\frac{dC}{dz} + k_m a_L(C - C_s) = 0 \tag{13-40}$$

donde Q es la velocidad volumétrica de flujo, k_m es el coeficiente de tranferencia de masa del gas a la superficie catalítica, y a_L es el área de transferencia de masa o de calor por unidad de *longitud* del reactor. Para la fase sólida, la conservación de masa del contaminante requiere que

$$k_m a_L(C - C_s) = k\,\delta C_s \tag{13-41}$$

donde $k(k = Ae^{-E/R_gT_s})$ es la constante de velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador (evaluada a T_s) y δ es la masa de catalizador por unidad de longitud del reactor.

La ecuación de conservación de la energía se obtiene aplicando la Ec. (5-1) al gas y a la fase catalítica. Tomando en cuenta la conducción axial de calor en la fase catalítica, el resultado para el gas es

$$Q\rho c_p\frac{dT}{dz} + ha_L(T - T_s) = 0 \tag{13-42}$$

y, para el catalizador,

$$(\Delta x)a_L\frac{d^2T_s}{dz^2} + ha_L(T - T_s) + (-\Delta H)k\,\delta C_s = 0 \tag{13-43}$$

donde (Δx) es el espesor del soporte sólido (Fig. 13-17).

Si se puede despreciar la pérdida de calor al final del catalizador cuando $z = 0$, y la concentración y la temperatura de la alimentación son C_f y T_f, las condiciones límite son

$$C = C_f, T = T_f, \; y \; dT_s/dz = 0 \quad a \quad z = 0 \tag{13-44}$$

$$dT_s/dz = 0 \quad a \quad z = L \tag{13-45}$$

El problema de valores límite definido por las Ecs. (13-40) a (13-43) como condiciones límite, puede resolverse en términos de C, C_s, T y T_s en función de la longitud z del lecho. Puesto que k es una función no lineal de T_s, se requieren métodos numéricos.

Si la temperatura es constante ($T = T_s$ = constante) sólo se requieren las Ecs. (13-40) y (13-41). Ahora, la solución es relativamente simple. Si se resuelve la Ec. (13-41) en términos de C_s y el resultado se sustituye en la Ec. (13-40), se obtiene

$$\frac{dC}{dz} = -\left(\frac{1}{k\delta} + \frac{1}{k_m a_L}\right)^{-1} \frac{C}{Q}$$

Esta expresión puede integrarse directamente para obtener la siguiente solución de la conversión en función de la longitud del lecho:

$$1 - x = \frac{C}{C_f} = \exp\left[-\left(\frac{1}{k\delta} + \frac{1}{k_m a_L}\right)^{-1} \frac{z}{Q}\right] \tag{13-46}$$

Reactores autotérmicos.[51] Cuando la reacción exotérmica requiere una temperatura elevada [algunos ejemplos son las síntesis de amoníaco o metano, la reacción de desplazamiento del gas de agua ($CO + H_2O = H_2 + CO_2$)] el calor de reacción puede usarse para precalentar la alimentación. Esto puede lograrse de varias maneras en los reactores de lecho fijo. Se puede usar un intercambiador de calor externo para transferir el calor de reacción del efluente a la corriente de alimentación (Fig. 13-18*a*). Por otra parte, el intercambiador puede ser una parte integral del reactor (Fig. 13-18b). Otra posibilidad consiste en recircular parte del efluente de alta temperatura, Fig. 13-18*c*. A estos sistemas de transferencia de calor y reacción se les llama autotérmicos. Su ventaja radica en que son esencialmente autosuficientes en energía, aun cuando se requiere de altas temperaturas para que la reacción se verifique a una velocidad razonable. Durante el periodo de arranque se necesita una fuente externa de calor que se opera hasta que el sistema alcanza su equilibrio térmico.

Para los procedimientos de operación que se muestran en la Fig. 13-18*a* o 13-18*c*, el propio reactor operaría adiabáticamente o con una transferencia de calor con los alrededores. Entonces, se pueden aplicar las ecuaciones de conservación desarrolladas en las Secs. 13-4 a 13-6. Cuando el intercambiador de calor es una parte integral del reactor (Fig. 13-18*b*), la ecuación de conservación será diferente, pero puede obtenerse aplicando la Ec. (5-1). Se han publicado ecuaciones de conservación

[51] C. Van Heerden, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1242 (1953).

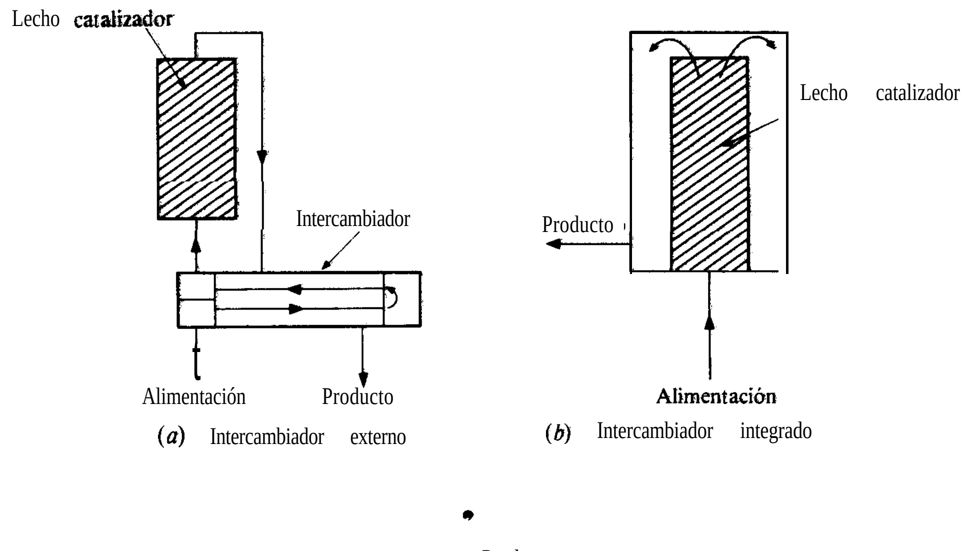


Fig. 13-18 Sistemas de reactores autotérmicos.

y sus soluciones para diversos tipos de sistemas catalíticos autotérmicos, tanto de reactores de lecho catalítico fijo[52,53] como de tipo homogéneo.”

Una de las características interesantes de los sistemas autotérmicos es que pueden exhibir más de un estado estable, en forma similar a los fenómenos descritos en la Sec. 5-5 para los reactores de tanque con agitación.

---

[52] B. F. Baddour, P. L. T. Brian, B. A. Logeais y J. P. Eymery, *Chem. Eng. Sci.*, 20,281 (1965). Estos autores usaron un modelo unidimensional para predecir los perfiles de temperatura en un reactor para síntesis de amoníaco del tipo mostrado en la Fig. 13-18*a*.

[53] J. Caha, Hlavacek y M. Kubicek, *Chem. Ing. Techn.*, 45, 1308 (1973).

[54] T. G. Smith y J. T. Banchero, *J. Heat Transfer*, 95, 145 (1973).

13-9 Importancia de los procesos de transporte en los reactores de lecho fijo

El procedimiento que se ha seguido en este capítulo para el diseño de reactores de lecho *fijo* se basa en la suposición de que conocemos la velocidad total. De esta manera, sólo es necesario considerar los procesos de transporte dentro del reactor en las direcciones radial y axial. Como ayuda para decidir cuál es el modelo apropiado para el diseño total, es conveniente asignarle una importancia relativa a todos los procesos de transporte, incluyendo los que afectan a la velocidad total.

Podemos dividir los procesos en tres categorías, intrarreactor (dispersión radial y axial de calor y masa), interfacial (del fluido a la superficie externa de la partícula catalítica) e intragranular. Resulta imposible resumir la importancia de los efectos del transporte de una manera aplicable a todos los sistemas reaccionantes, debido a diferencias en factores tales como longitud del lecho, velocidad del fluido, nivel de temperaturas, tamaño de las partículas catalíticas. Sin embargo, en muchos casos, la importancia relativa corresponde a la que se muestra en la Tabla 13-8. Algunas de las conclusiones sugeridas en la tabla ya se han discutido en forma individual: por ejemplo, la importancia relativamente baja de la transferencia interfacial de masa (Sec. 13-3) y la gran importancia de la transferencia radial de calor (Sec. 13-6). Esta tabla está planeada de tal manera que sea aplicable a un reactor no isotérmico y no adiabático, para el que se requiere un modelo bidimensional (Sec. 13-6). Para reactores isotérmicos, ninguno de los efectos de transporte de calor resulta pertinente, y en los reactores adiabáticos no participa el transporte radial.

Uno de los enfoques para diseñar un reactor consiste en incluir solamente los efectos de transporte de severidad alta e intermedia. De esta manera, se menosprecian los efectos de las diferencias intragranulares de temperaturas, la dispersión axial de calor y masa y las diferencias de concentración fluido-partícula (interfaciales).

Tabla 13-8 Importancia relativa de los efectos de transporte en los reactores de lecho fijo

Transferencia de masa	Transferencia de calor	Importancia del proceso de transporte
Intragranular (factor de efectividad)	Intrarreactor [dirección radial $(k_e)_r$]	Efecto muy severo
Intrarreactor [dirección radial $(D_e)_r$]	Interfacial (k_m)	Severidad intermedia
Interfacial (k_m) Intrarreactor [dirección axial $(D_e)_L$]	Intrarreactor [dirección axial (K.),] Intragranular	El menos severo

REACTORES DE LECHO FLUIDIFICADO

En el Cap. 10 discutimos el efecto de un aumento del flujo (Fig. 10-6) sobre el movimiento de un gas y de las partículas en un lecho fluidificado, además de estudiar las velocidades de transferencia de calor entre el fluido y las partículas (Sec. 10-6). Deseamos ahora considerar cómo predecir el comportamiento del lecho fluidificado en un reactor catalítico; es decir, queremos predecir la conversión en el efluente a partir de un modelo propuesto para el reactor.

Las partículas de un lecho fluidificado son tan pequeñas que los gradientes intragranulares de concentración y temperatura resultan insignificantes. Tal como se señaló en la Sec. 10-6, las velocidades de transferencia de calor y de masa entre el fluido y las partículas son muy altas, por lo que las diferencias externas de temperatura y concentración son despreciables. De esta forma, la velocidad total de reacción es igual a la velocidad intrínseca evaluada con los niveles globales de temperatura y concentración. Esto significa que el problema de diseño de reactor consiste esencialmente en establecer un modelo de las condiciones de flujo en la totalidad del reactor (modelo interreactor).

La mayor parte de los reactores de lecho fluidificado operan con un régimen de burbujeo como el que se ilustra en la Fig. 10-6. En estas condiciones, el movimiento hacia arriba de las "burbujas de gas" causa suficiente mezclado en la fase densa, por lo que la temperatura es casi uniforme en todo el reactor. El efecto de las burbujas de gas es favorable. Sin embargo, existe poco grado de reacción dentro de las burbujas (debido a la baja concentración de partículas catalíticas). Por tanto, las burbujas son desfavorables en lo que respecta a que actúan como canales para que el gas no entre en contacto con el catalizador y salga del reactor parcial o totalmente sin reaccionar. Se han propuesto[55] modelos para predecir la conversión en estas condiciones. En general, estos modelos incluyen el grado de verificación de reacción del gas en las burbujas y en la fase densa, las velocidades y magnitudes de las fases gaseosa y densa y el grado de transferencia de masa entre estas dos fases. Una de las propuestas más convenientes es el modelo de gas burbujeante.[56] Este método incluye en realidad una tercera región, que es una nube de partículas, que rodea a la burbuja y dentro de la cual el gas recircula pero no se mezcla con rapidez con el gas de la fase densa. Kunii y Levenspiel describen en detalle el tratamiento cuantitativo de este modelo de tres fases. Existen también[57] [58] discusiones de la naturaleza de la región nebulosa y su relación con las fases gaseosa y densa. Además, el modelo ha sido comparado con gran minuciosidad con otros modelos basados en datos experimentales.[59] El modelo incluye varios parámetros: constantes de velocidad aparente de reacción en las fases

---

[55] J. F. Davidson y D. Harrison, "Fluidized Solids", Cambridge University Press, London, 1963; J. R. Grace, AIChE Symposium Series, 67(116), 159 (1971).

[56] D. Kunii y 0. Levenspiel, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7, 446 (1968); *Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 7, 481* (1968).

[57] J. F. Davidson y D. Harrison, loc. cit.

[58] P. N. Rowe y B. A. Partridge, *Proc. Symp. on Interaction Between Fluids and Particles, Inst. Chem. Eng. (London),* junio 1962.

[59] Colin Fryer y 0. E. Potter, *AIChE J., 22, 38 (1976).*

de burbujas, nube densa, y constantes de velocidad de transporte del reactante de la burbuja de gas a la nube y de la burbuja de gas a la fase de emulsión. La característica más útil del modelo es que estos parámetros pueden estimarse sin más datos que el diámetro de las burbujas de gas. Kunii y Levenspiel[60] sugieren correlaciones para obtener valores numéricos. Uno de los requerimientos para la validez del modelo, es que pueda predecir una conversión inferior a la corresponc!iente a un mezclado completo de la totalidad del contenido del reactor. Si la constante aparente de velocidad es baja debido a una baja concentración de partículas, el modelo predice con éxito las conversiones bajas cuando una parte importante del flujo total de gas corresponde a las burbujas. La Fig. 13-19 muestra que las conversiones experimentales pueden ser inferiores a las de un reactor de tanque con agitación o de flujo tapón con velocidades promedio de gas más elevadas. La desviación entre la conversión en un lecho fluidificado y un tanque con agitación aumenta con la velocidad, debido probablemente a que también se incrementa el grado de derivación de las burbujas de gas, esto es, su falta de contacto con el catalizador.

No discutiremos el desarrollo cuantitativo del modelo de tres regiones, pues es bastante complejo. Las ecuaciones pueden ilustrarse con un modelo de dos regiones

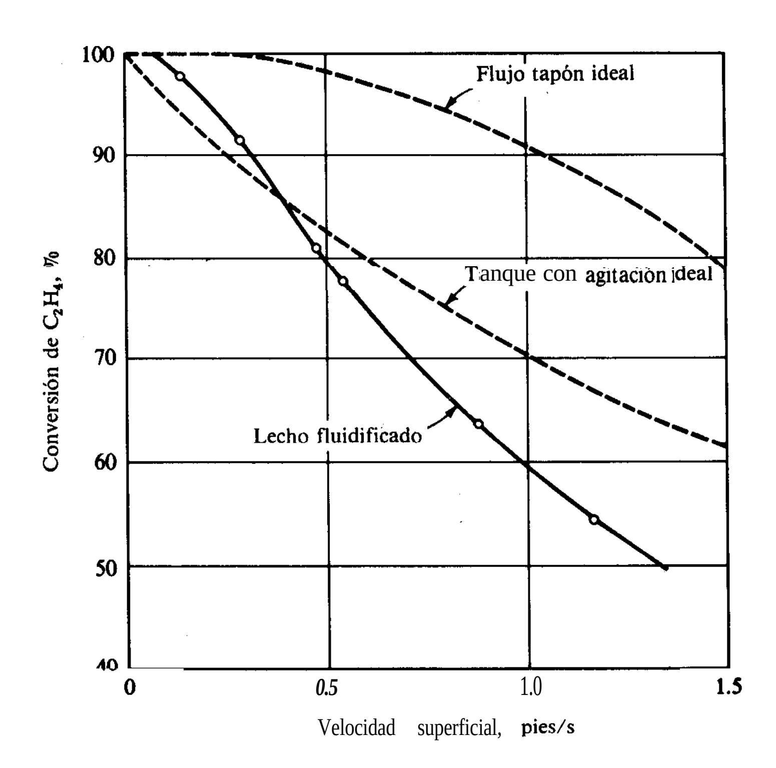


Fig. 13-19 Hidrogenación de etileno en un reactor de lecho fluidificado [de *W. K. Lewis, E. R. Gilliland y W. Glass, AIChE J., 5, 419 (1959)*].

[60] Loc. cit.

(dos fases), tal como lo han hecho Pavlica y Olson.[61] Además, estas mismas ecuaciones pueden usarse para los reactores de lecho percolador que estudiaremos más adelante en este capítulo.

El modelo de "una sola fase", que es más simple, considera que la totalidad del volumen del reactor tiene una concentración uniforme de partículas catalíticas. Las desviaciones con respecto al flujo tapón se toman en cuenta introduciendo un término de dispersión axial en la ecuación de conservación de la masa. Entonces, los resultados son los mismos que los de un reactor isotérmico de lecho fijo. La Ec. (13-14) es la expresión de conservación adecuada, con D_L siendo el coeficiente de dispersión axial aplicable a un lecho fluidificado (véase el Prob. 13-14). La conversión para una cinética de primer orden está dada por la Ec. (6-47). Con este modelo no se puede obtener una conversión inferior a la de un tanque con agitación.

13-10 Modelo de lecho fluidificado con dos fases

Supóngase que se verifica una reacción catalítica irreversible en un reactor de lecho fluidificado que opera con régimen de gas burbujeante, tal como lo muestra la Fig. 13-20. Las variaciones radiales de concentración entre las dos fases se menosprecian y se supone una operación isotérmica. Supóngase también que la concentración de partículas catalíticas en el interior de las burbujas es tan baja que se puede despreciar la reacción en las mismas. Por otra parte, supondremos que las burbujas se mueven con un flujo tapón en el reactor. Entonces, la conservación de masa del reactante requiere que la velocidad neta de flujo en un elemento de volumen del reactor de altura Δz sea igual a la velocidad de transferencia de masa de la fase de burbuja a la fase densa. Al aplicar la Ec. (3-1) a la fase de burbujas se obtiene

$$u_b \frac{dC_b}{dz} + k_m a_v (C_b - C_d) = 0 \tag{13-47}$$

donde u_b = velocidad superficial de las burbujas de gas
(u_b = velocidad de flujo de gas dividido entre el área de sección transversal del reactor)
C_b, C_d = concentración del reactante en las burbujas de gas o en la fase densa
k_m = coeficiente de transferencia de masa entre la fase de burbujas y la fase densa
a_v = área de transferencia de masa entre las fases de burbuja y densa por unidad de volumen de reactor

Supóngase que el mezclado del gas reactante en la fase densa puede tomarse en cuenta con el modelo de dispersión. Entonces, la ecuación de conservación de masa para el reactante en la fase densa será similar a la Ec. (13-47), pero incluyendo un término para el mezclado axial y la reacción. En estas condiciones, la Ec. (3-1) puede escribirse como

[61] R. T. Pavlica y J. H. Olson, *Ind. Eng. Chem.*, **62**(12), 45 (1970).

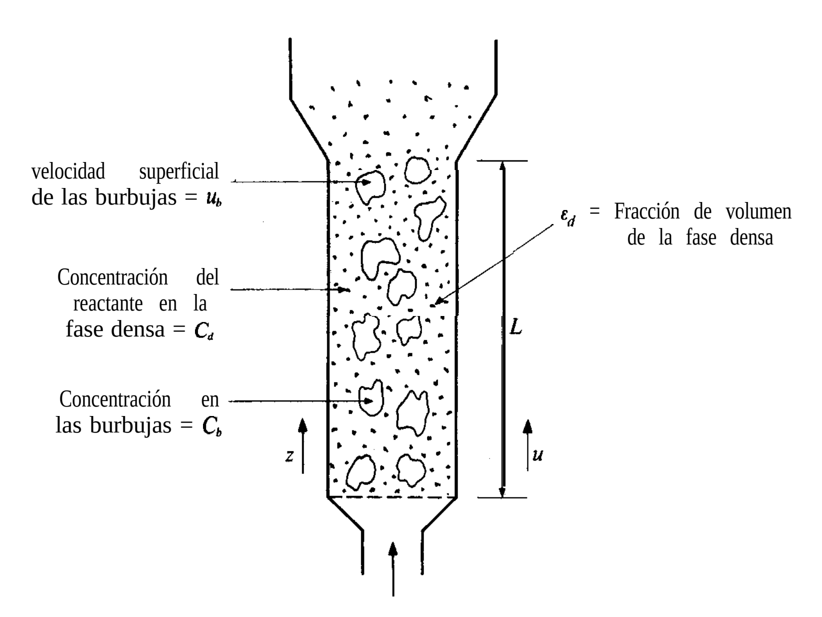


Fig. 13-20 Modelo de dos fases de un reactor de lecho fluidificado.

$$-u_d \frac{dC_d}{dz} + \varepsilon_d D_L \frac{d^2C_d}{dz^2} - \varepsilon_d \rho_d [kf(C_d)] + k_m a_v (C_b - C_d) = 0 \qquad (13\text{-}48)$$

donde $kf(C)$ representa la velocidad de reacción por unidad de masa del catalizador

ρ_d es la densidad de las partículas catalíticas en la fase densa

u_d = velocidad superficial del gas en la fase densa, y

ϵ_d = fracción de la sección transversal del reactor ocupada por la fase densa (la retención de la fase densa)

Estas ecuaciones, con sus condiciones límite apropiadas, describen las concentraciones en las dos fases en función de la altura del reactor z. Con valores conocidos de los parámetros ϵ_d, D_L, a_v, k_m y la velocidad de reacción, la resolución nos proporciona las concentraciones C_b y C_d del efluente. La combinación de estas concentraciones nos da la conversión. Sin embargo, la evidencia experimental sugiere que la velocidad neta ascendente del gas en la fase densa es baja y que el mezclado en esta fase es muy bueno. En forma de aproximación, el proceso puede visualizarse como un sistema en el que la corriente de alimentación forma burbujas de gas al entrar al reactor, y que estas burbujas fluyen hacia arriba a través de la fase densa. Esto significa que la región densa se comporta como una fase intermitente bien mezclada, por lo que se pueden omitir los dos primeros términos de la Ec. (13-48). Con esta simplificación, y para una reacción de primer orden $[kf(C) = kC]$, la Ec. (13-48) se reduce a

$$\varepsilon_d \rho_d k C_d = k_m a_v (C_b - C_d) \qquad (13\text{-}49)$$

Ahora ya podemos resolver la Ec. (13-49) para C_d en términos de C_b y sustituir el resultado en la Ec. (13-47) para una integración inmediata. Haciendo esto, la Ec. (13-47) se transforma en

$$u_b \frac{dC_b}{dz} = -\left[\frac{1}{\varepsilon_d k \rho_d} + \frac{1}{k_m a_v}\right]^{-1} C_b \tag{13-50}$$

Si la concentración de la alimentación es C_f (para z = 0), la forma integrada de la Ec. (13-50) es

$$1 - x = \frac{C}{C_f} = \exp\left[-\left(\frac{1}{\varepsilon_d k \rho_d} + \frac{1}{k_m a_v}\right)^{-1} \frac{z}{u_b}\right] \tag{13-51}$$

Nótese que este resultado es similar a la Ec. (13-46) para un reactor monolítico. Ambos modelos de reactor representan el mismo tipo de interacción entre la reacción y los procesos de transferencia de masa.

Ejemplo 13-8. El efecto de derivación en un lecho fluidificado burbujeante está determinado por la fracción $(1 - \epsilon_d)$ del volumen del reactor: que consiste en burbujas y por los valores relativos de la velocidad de reacción y de la velocidad de transferencia de masa. Las cantidades k_m, ϵ_d, u_b y a_v dependen todas ellas del diámetro de las burbujas. Supóngase que en un caso específico, estos parámetros tienen los siguientes valores para una reacción de primer orden en condiciones isotérmicas y régimen de burbujeo:

ρ_d = 0.01 g/cm³

$(k_m a_v)$ = 0.60 s^{-1}

k = 50 cm³/(g)(s)

u_b = velocidad de la alimentación = 10 cm/s

Altura del reactor, z = L = 40 cm

ϵ_d = 0.80 (esto es, 20% del volumen del reactor está ocupado por burbujas de gas y 80% por la fase densa)

A. Calcule la conversión en el efluente.

B. Para propósitos de comparación, calcule la conversión para reactores de flujo tapón y de tanque con agitación operando con el mismo tiempo aparente de residencia de las burbujas.

SOLUCIÓN:

A. Los términos entre paréntesis de la Ec. (13-51) pueden considerarse como constantes de tiempo que miden el lapso requerido para la reacción, $1/\epsilon_d k \rho_d$, y para el transporte de masa entre la fase de burbujas y la fase densa, $1/k_m a_v$.

Para ϵ_d = 0.80, la Ec. (13-51) nos da

$$x = 1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{0.80(50)(0.01)} + \frac{1}{0.60}\right)^{-1} \frac{40}{10}\right]$$

$$x = 1 - \exp[-4(2.50 + 1.67)^{-1}]$$

$$x = 1 - 0.38 = 0.62\ (62\%)$$

Esta constante de tiempo para la transferencia de masa (1.67 s) es apenas ún poco inferior a la constante de tiempo para la reacción (2.50 s). En este caso, el transporte de masa de la burbuja de gas a la fase densa tiene un efecto importante sobre el funcionamiento del reactor.

B. Las Ecs. (4-18) y (4-17) proporcionan la conversión para reacciones en reactores de flujo tapón y de tanque con agitación. En estas ecuaciones, el tiempo de residencia es V/Q. Por consiguiente, para el mismo tiempo aparente de residencia de las burbujas que en un lecho fluidificado,

$$\frac{V}{Q} = \frac{L}{u_b} = \frac{40}{10} = 4\ \text{s}$$

Ademas, la constante de velocidad por unidad de volumen en estas ecuaciones es igual a $k\rho_d = 0.50\ s^{-1}$. Entonces, las Ecs. (4-18) y (4-17) nos dan

$$\text{Reactor de flujo tapón, } x = 1 - [\exp - 4(0.5)]$$

$$= 1 - 0.14 = 0.84\ (84\%)$$

$$\text{Tanque con agitación, } x = \frac{0.50(4)}{1 + 0.50(4)} = 0.667\ (67\%)$$

Estas condiciones evidencian que la derivación del gas reactante por medio de las burbujas ha reducido a la conversión a un valor inferior al esperado si la totalidad del contenido del reactor estuviera bien mezclado (funcionamiento de tanque con agitación).

Sólo hemos considerado el caso de una sola reacción. Si se verifican reacciones múltiples, el termino de transferencia de masa de la Ec. (13-5 1) puede afectar a la selectividad. La situación es igual a la discutida en la Sec. 10-5 para el efecto de transporte externo de masa sobre la selectividad. Si las reacciones son consecutivas, el término de transferencia de masa $1/k_m a_v$ de la Ec. (13-51) tiene un efecto adverso sobre la selectividad. Si las reacciones son de tipo paralelo, la selectividad no se afecta.

13-11 Características de operación

Los lechos fluidificados son especialmente adecuados cuando se requiere que el catalizador sea regenerado con frecuencia o para reacciones con un alto efecto calorífico. Con frecuencia, los reactores son recipientes de gran diámetro (10 a 30 pies es bastante común para unidades de cracking en la industria del petróleo). En la Fig. 13-21 se muestra un sistema típico. El catalizador móvil permite una regeneración continua. Parte del catalizador se extrae continuamente del reactor en el tubo *A y se* envía

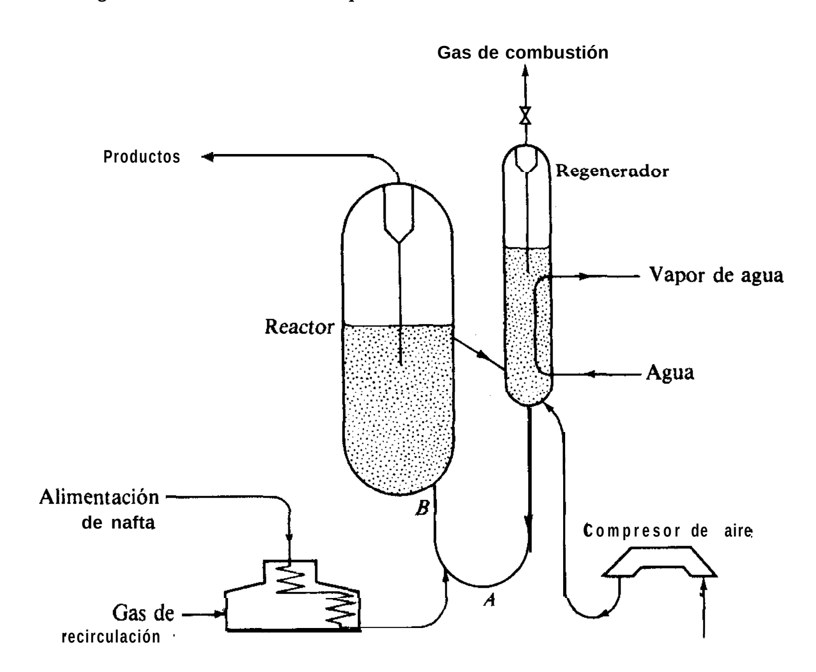


Fig. 13-21 Diagrama de flujo de una unidad "fluid hydroformer". Esquema de la combinación reactor-regenerador de lecho fluidificado. ***(Reproducido con permiso de Esso Standard Oil Company. Baton Rouge, La.).***

al regenerador. Este es otro lecho fluidificado, en el cual el catalizador reactivado se devuelve al reactor a través del tubo ***B.*** De hecho, no es necesario efectuar la regeneración en un lecho fluidificado, ya que el catalizador puede retirarse continuamente a través del tubo *A* y devolverlo reactivado a través del tubo ***B,*** llevando a efecto la regeneración por cualquier otro procedimiento. Sin embargo, el proceso es más económico si ambas reacciones se efectúan en lechos fluidificados y en una forma integral como se muestra en la Fig. 13-21.

Una característica importante del reactor de lecho fluidificado es que opera a temperatura casi constante, siendo más fácil su control. No hay Posibilidades de desarrollo de puntos calientes, como en el caso de los reactores de lecho fijo. El lecho fluidificado no posee la flexibilidad del lecho fijo para introducir o eliminar calor. Es posible aiiadir un diluyente para controlar el nivel de temperatura, pero esto puede no ser deseable por otras razones (se requiere una separación después del reactor, disminuye la velocidad de la reacción y se aumenta el tamaño del equipo). Se puede hacer circular un fluido que transmita el calor a través de la chaqueta del reactor, pero si éste es de gran tamaño, el intercambio de energía por este método es limitado.[62]

Desde un punto de vista práctico, las pérdidas de catalizador debido a arrastres con la corriente de gas del reactor y del regenerador, pueden constituir un problema

[62] También se puede hacer circular un fluido de transferencia de calor a través de tubos colocados en el interior del lecho fluidificado.

importante. La frotación de las partículas disminuye su tamaño hasta un punto en el cual ya no están fluidificadas, sino que se mueven con la corriente de gas. Sc ha hecho costumbre separar estos polvos finos de catalizador con separadores tipo ciclón y equipo de precipitación eléctrica, colocados en los tubos de los efluentes del reactor y del regenerador.

El deterioro de las tuberías y de los recipientes, provocado por la acción abrasiva de las partículas sólidas en los procesos de cracking con fluidificación, ha sido motivo de cierta preocupación. Este problema es especialmente grave en las tuberías de transferencia de poco diámetro, donde la velocidad de la partícula es alta. En la bibliografía[63] se pueden encontrar discusiones de estos y otros problemas relacionados con la operación comercial de plantas de cracking catalítico con lechos fluidificados.

Se ha mencionado que la aplicación más frecuente de la tecnología de reactores fluidificados es el cracking catalítico de gasoil de petróleo. A este respecto, el desarrollo de zeolitas sintéticas (tamices moleculares) como catalizadores, ha permitido aumentar en forma notable las velocidades intrínsecas de las reacciones de cracking. Como resultado, una gran parte de la reacción puede verificarse en la línea de transferencia (línea *AB* de la Fig. 13-20) *antes* de que el hidrocarburo entre al reactor. Estos reactores de "línea de transferencia" son unidades de lecho móvil con una fracción alta de espacios vacíos, El sistema consiste en dos fases móviles, Se pueden desarrollar los modelos de diseño del reactor escribiendo ecuaciones de conservación para cada fase en forma muy similar a como se hizo para el modelo de dos fases de los reactores de lecho fluidificado [Ecs. (13-47) y (13-48)]. Un factor importante en estos reactores es la velocidad de deslizamiento o velocidad relativa entre las partículas y el gas.

REACTORES DE SUSPENSION

Los reactores de suspensión son similares a los de lecho fluidificado, en cuanto a que se hace pasar un gas a través del reactor que contiene las partículas sólidas suspendidas en un fluido; en los lechos fluidificados, el fluido que actúa como medio de suspensión es el propio gas reactante. Las ventajas de los reactores de suspensión con respecto a las unidades de lecho fijo son similares a las de los lechos fluidificados: temperatura uniforme, fácil regeneración del catalizador, mejor control de la temperatura para reacciones altamente exotérmicas y ausencia de resistencia a la difusión en el interior de las partículas. Para catalizadores muy activos, este último factor significa que la velocidad total puede ser mucho más alta que la de los reactores de lecho fijo. Para evitar el retardo de la velocidad global debido a la difusión intragranular, las partículas deben ser muy pequeñas. Esto se debe a que las difusividades en poros llenos de *líquido* son relativamente bajas, del orden de 10^{-5} cm^2/s, en comparación con 10^{-2} cm^2/s para gases. Por ejemplo, en algunos estudios[64] de adsorción de benceno en suspensiones acuosas de carbón activado, se encontró que la difusión

[63] E. V. Murphree y cok., *Trons. AIChE*, 41, 19 (1945); A. L. Conn y cols., *Chem. Eng. Progr.*, 46, 176 (1950).

[64] Takehiko Furusawa y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundom.*, 12, 197 (1973).

intragranular reducía la velocidad total para partículas de carbón tan pequeñas como 160μ. Para velocidades intrínsecas más bajas (la velocidad de adsorción física de benceno era muy alta), la difusión intragranular era menos importante.

La desventaja más seria de los reactores de suspensión es la dificultad para retener el catalizador en el recipiente. Las mallas y otros dispositivos en las líneas de salida tienden a obstruirse o volverse inoperantes. En algunos casos,[65] el catalizador puede ser tan activo que no es necesario retenerlo en el reactor. Si la velocidad de formación de producto por unidad de masa de catalizador es muy alta, puede no haber necesidad de separar la pequeña cantidad de catalizador muy fino del efluente. La concentración de partículas catalíticas en el producto es muy baja como para que cause problemas.

Tal como se señaló en el Cap. 10, cuando uno de los reactantes es un gas y otro es un líquido, las reacciones catalizadas con un sólido pueden llevarse a cabo con un sistema de tres fases. Entonces, la comparación adecuada de los reactores de suspensión no es con las unidades fluido-sólido de lecho fijo, sino con los reactores de lecho percolador. Estos últimos son la versión de tres fases de los sistemas de lecho fijo. Esta comparación se discute posteriormente en el capítulo, después de estudiar el diseño de unidades de lecho percolador.

13-12 Modelos de reactores de suspensión

En el Cap. 10 se desarrollaron ecuaciones de velocidad (para la transferencia general de reactante de la burbuja de gas a la superficie catalítica) en términos de las etapas individuales de transferencia de masa y de reacción química [Ecs. (10-38) y (10-39)]. El propósito era entonces mostrar la forma en que la velocidad total $\mathbf{r}_v$ (por unidad de volumen de suspensión libre de burbujas) es afectada por variables como la interfase de burbuja de gas-líquido, a_g, la interfase líquido-catalizador sólido,, a_c y los diversos coeficientes de transferencia de masa, así como la velocidad intrínseca de la etapa química. El objetivo es ahora usar los resultados de la velocidad global para predecir el funcionamiento del reactor en su totàlidad. Para este propósito necesitamos un modelo y así describir las características de flujo y de mezclado de las fases gaseosa, líquida y sólida. Con la existencia de tres fases, se presenta un gran número de posibilidades de condiciones de operación. Primero listamos las posibilidades, y después, a manera de ilustración, examinaremos cuantitativamente una forma común de sistema de suspensión.

Con respecto al modelo del reactor, podríamos proponer que, tanto el gas como el líquido tuvieran flujo tapón o estuvieran bien mezclados, con la fase catalítica permaneciendo en el reactor de tipo tanque. Por otra parte, la fase líquida podría permanecer en el reactor, como en la operación por lotes, con un flujo continuo de gas de salida y entrada al reactor. Cualquiera que sea nuestra selección, el procedimiento de diseño consiste en escribir las ecuaciones de conservación de la masa para el reactante en cada reacción, en base a la Ec. (3-1).[66] Si el reactante existe tanto en la

[65] Por ejemplo, la polimerización de etileno.

[66] Tal como se mencionó en los Caps. 5 y 10, el mezclado en los reactores de tipo tanque resulta en una temperatura uniforme, amenos que los sistemas auxiliares, como los serpentines internos, interfieran con el mezclado.

fase gaseosa como en la líquida, se pueden necesitar ecuaciones de conservación separadas para cada fase. Si se usa la velocidad total, estas ecuaciones estarán en términos de concentraciones globales. Por tanto, la solución proporciona la relación entre el grado de reacción y el volumen de reactor, en forma análoga a los resultados de sistemas reaccionantes de una sola fase que se desarrollaron en el Cap. 4.

Considérese como ejemplo un reactor de suspensión de régimen continuo en el que ambos reactantes son de fase gaseosa y el líquido es inerte.[67] El propósito del líquido es simplemente el de mantener las partículas catalíticas en suspensión. La reacción catalítica total es

$$A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$$

Para el modelo del reactor suponemos que la suspensión está bien agitada, por lo que las concentraciones en el líquido, tanto de los reactantes disueltos como de las partículas de catalizador, son uniformes. Supóngase también que las burbujas de gas son definidas[68] y que se elevan con flujo tapón a través de la suspensión, tal como lo ilustra la Fig. 13-22. Podemos escribir una ecuación de conservación para un elemento de volumen de reactor dV, que se extiende a lo largo de toda la sección transversal de la suspensión. Esto es posible debido a que las concentraciones en la fase líquida son uniformes y debido a que hemos supuesto que la velocidad de flujo de gas, Q, está distribuida uniformemente. Para el reactante limitante, la Ec. (3-1) en estado estable aplicada a la fase gaseosa es idéntica a la Ec. (3-14) para un reactor de flujo tapón. Si $\mathbf{r}_v$ es un valor positivo (velocidad de desaparición del reactante):

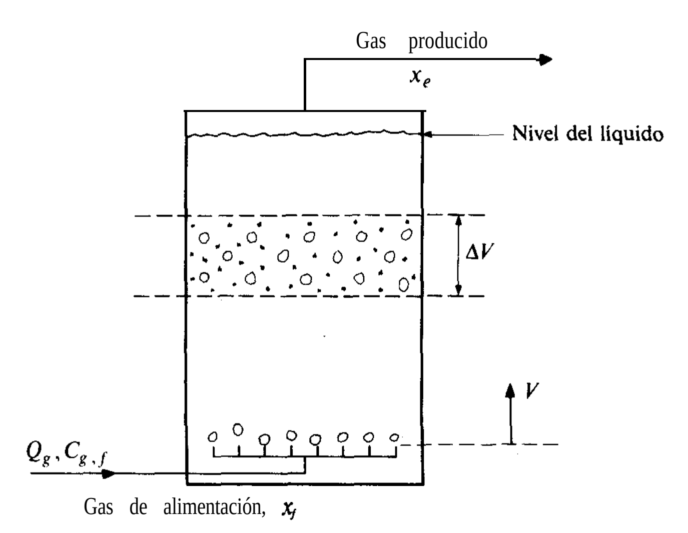


Fig. 13-22 Reactor de suspensión (líquido intermitente y gas de flujo continuo).

[67] Algunos ejemplos son la hidrogenación de gases con una suspensión de partículas de níquel como catalizador, o la oxidación de gases como SO_2 o H_2S en suspensiones acuosas de partículas de carbón activado.

[68] Es decir, que se elevan individualmente a través de la suspensión sin formar coalescencias.

$$-d(Q_g C_g) - \mathbf{r}_v\, dV = 0$$

Tal como se dijo en el Cap. 3, para que la ecuación de conservación sea aplicable a una reacción con cambio en el número de moles (esto es, con Q_g variable), es aconsejable expresar $-d(Q_g C_g)$ como $F_A\, dx$. Entonces, se puede escribir que

$$\frac{V}{F_A} = \int_{x_f}^{x_e} \frac{dx}{\mathbf{r}_v} \tag{13-52}$$

Esta expresión es igual a la Ec. (3-18) excepto que Ves el volumen de la suspensión libre de burbujas en el reactor y $\mathbf{r}_v$ es la velocidad total de reacción por unidad de volumen de líquido, tal como se definió en el Cap. 10. Si la reacción es de primer orden e irreversible, $\mathbf{r}_v$ está dada por la Ec. (10-38).

Se puede usar la Ec. (13-52) para calcular el volumen de suspensión líquida que se requiere para obtener una conversión x para una velocidad mola1 de alimentación F_A del reactante. Para una reacción de primer orden, suponiendo que sea válida la ley de Henry, la Ec. (10-39) describe la influencia de las diversas constantes de velocidad k_g, k_c y k, y de las áreas a_g y a_c, sobre el proceso.

Si no se modifica el número de moles en la fase gaseosa como resultado de la reacción, la Ec. (13-52) puede integrarse sin problemas. Observando que C' = $C_{gf}(1-x)$ y $F_A = Q_g C_{gf}$, y usando la Ec. (10-38) para $\mathbf{r}_v$, la Ec. (13-52) para x_f = 0 se transforma en

$$\frac{V}{Q_g C_{gf}} = \int_0^{x_e} \frac{dx}{k_0 a_c C_{gf}(1-x)}$$

o bien

$$\frac{V}{Q_g} = \frac{-1}{k_0 a_c} \ln(1 - x_e) \tag{13-53}$$

que es similar a la Ec. (4-18). Si la reacción no fuera de primer orden, la relación simple entre $\mathbf{r}_v$ y las diversas constantes de velocidad, tal como lo expresan las Ecs. (10-38) y (10-39), no sería valida. Entonces, la velocidad total no sería una función simple de la concentración de la fase gaseosa como en la Ec. (10-38). Se requerirían métodos numéricos para eliminar las concentraciones del líquido y las superficiales, C_L y C_s, y expresar $\mathbf{r}_v$ en términos de C_g. El procedimiento para esto es el mismo que se ilustró en el Ej. 10-2 para sistemas de dos fases. Una vez que se obtiene $\mathbf{r}_v$ en función de C_g, la Ec. (13-52) puede integrarse numéricamente para obtener la conversión de salida.

En esta aplicación sólo se ha considerado la fase gaseosa, pues ambos reactantes corresponden a este estado. Si la suspensión líquida también participara en la reacción, como en el caso de hidrogenación de aceites, entonces sería necesario escribir las expresiones de conservación de la masa para las fases líquida y gaseosa. Para un sistema líquido intermitente, el problema resulta de tipo dinámico, pues las concentraciones en el líquido variaran con el tiempo. Si el proceso es continuo y de esta-

do estable con respecto al líquido, habría una combinación de flujo tapón del gas y comportamiento de tanque con agitación del líquido. El método de resolución es el mismo en principio para ambos casos: se escriben ecuaciones de conservación para las fases gaseosa y líquida, que se resuelven para los valores finales y/o del efluente (véase el Prob. 13-20). Existen[69,70] tratamientos cuantitativos para estas formas de reactores de suspensión.

Los Ejs. 13-9 y 13-10 ilustran el cálculo de la conversión en reactores de suspensión.

Ejemplo 13-9. Se va a hidrogenar etileno burbujeando mezclas de H_2 y C_2H_4 a través de una suspensión de partículas catalíticas de níquel Raney suspendidas en tolueno. Las burbujas de gas se forman en el fondo de un reactor tubular y ascienden con flujo tapón a través de la lechada. La suspensión está bien mezclada, por lo que sus propiedades son iguales a través de todo el tubo. Se usará una concentración alta de partículas catalíticas pequeñas. La temperatura y la presión serán SO °C y 10 atm. Con estas condiciones, se ha demostrado que la velocidad total está determinada por la velocidad de difusión del hidrógeno de la interfase de Las burbujas al líquido global.[71] Esto significa que r_v es de primer orden con respecto a la concentración de fase gaseosa del hidrógeno, independientemente de la cinética intrínseca en los centros catalíticos.

Estime el volumen de suspensión libre de burbujas que se requiere para obtener una conversión de 30% para una velocidad de alimentación de hidrógeno de 100 pies³/min (a 60 °F y 1 atm). Por medio de una técnica de transmisión de luz, Calderbank midió áreas de interfase gas-líquido de 0.94 y 2.09 cm²/cm³ para los tamaños de burbuja más probables para este sistema. Supóngase que para esta ilustración, a_g = 1 .0 cm²/cm³ de suspensión libre de burbujas. La constante de la ley de Henry para hidrógeno en tolueno a 50 °C es 9.4 (mol g/cm³)/(moles g/cm³), y su difusividad es 1.1 x 10^{-4} cm²/s. La densidad y la viscosidad del tolueno a 50 °C son 0.85 g/cm³ y 0.45 cps, respectivamente. Se usaran velocidades equimolares de alimentación de etileno e hidrógeno.

SOLUCIÓN: El número de moles de cada componente para la reacción

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

a un nivel de conversión x es

$$\begin{aligned} H_2 &= F(1 - x) \\ C_2H_4 &= F(1 - x) \\ C_2H_6 &= Fx \\ \text{Moles totales} &= F(2 - x) \end{aligned}$$

---

[69] Hiroo Niiyama y J. M. Smith, *AIChE J., 22, 961 (1976).*

[70] Takehiko Furusawa y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 360 (1973).

[71] P. H. Calderbank, F. Evans, R. Farley, G. Jepson, y A. Poll, "Catalysis in Practice", *Symp. Inst. Chem. Engrs. (London),* 1963.

donde F es la velocidad mola1 total de alimentación de H_2 o C_2H_4. Entonces, la concentración de H_2 en las burbujas de gas es

$$(C_{H_2})_g = \frac{p_t}{R_g T} y_{H_2} = \frac{p_t}{R_g T} \frac{1 - x}{2 - x} \tag{A}$$

La Ec. (13-52) es aplicable a este reactor con r_v dada por la Ec. (10-38). Sustituyendo la Ec. (A) en lugar de C_g en la Ec. (10-38), la Ec. (13-52) se transforma en

$$\frac{V}{F} = \frac{R_g T}{k_o a_c p_t} \int_0^{x_e} \frac{2 - x}{1 - x}\, dx \tag{B}$$

Integrando desde cero hasta la conversión de salida se obtiene

$$\frac{V}{F} = \frac{1}{k_o a_c} \frac{R_g T}{p_t} [x_e - \ln (1 - x_e)] \tag{C}$$

En general, la constante total de conversión k_0 es una función de varios parámetros de la velocidad. Puesto que se sabe que el único factor significativo es la resistencia a la difusión del hidrógeno desde la interfase de las burbujas, la Ec. (10-39) se reduce a

$$\frac{1}{k_o} = \frac{a_c}{a_g} \frac{H}{k_L}$$

o

$$k_o a_c = \frac{a_g k_L}{H} \tag{D}$$

Por lo que la Ec. (C) se puede escribir como

$$\frac{V}{F} = \frac{H}{a_g k_L} \frac{R_g T}{p_t} [x_e - \ln (1 - x_e)] \tag{E}$$

A excepción del coeficiente de transferencia de masa para el hidrógeno en el líquido, todos los demás términos de la Ec. (E) son conocidos. Este coeficiente puede estimarse a partir de la Ec. (10-46), puesto que esta correlación se basó en datos para burbujas de gas ascendiendo a través de la fase líquida. De esta forma

$$k_L \left[\frac{0.45 \times 10^{-2}}{0.85(1.1 \times 10^{-4})}\right]^{2/3} = 0.31 \left[\frac{(0.85 - 0.8 \times 10^{-3})(0.45 \times 10^{-2})(32.2)}{0.85^2}\right]^{1/3}$$

$$k_L = \frac{0.31}{13.2}(0.55) = 0.013 \text{ cm/s}$$

Sustituyendo este resultado por k_L y el otro valor numérico en la Ec. (E) se obtiene

$$\frac{V}{F} = \frac{9.4}{1.0(0.013)} \frac{82(273+50)}{10}[0.3 - \ln(1-0.3)]$$
$$= 1.25 \times 10^6 \text{ cm}^3/(\text{g mol/s})$$

Para una velocidad de alimentación de hidrógeno de 100 pies^3/min, a 60 °F y 1 atm, el volumen de suspensión requerido sería

$$V = \frac{100}{379}\left(\frac{454}{60}\right)(1.25 \times 10^6)(10^{-3})\left(\frac{1}{28.32}\right) = 88 \text{ pies}^3$$

En este ejemplo se han omitido muchas propiedades importantes de la suspensión. Por ejemplo, se han evitado los problemas del diámetro de las burbujas y la fracción de volumen de gas en la suspensión, proporcionando directamente un valor medido de a_g. Por otra parte, el área de la interfase puede estimarse en base a las Ecs. (10-50) y (10-52).

Ejemplo 13-10. Se va a usar una suspensión acuosa de partículas de carbón de 3×10^{-5} m (0.03 mm) (diámetro) a 25 °C y 1 atm de presión, para separar el SO_2 de una corriente gaseosa. El gas contiene 2.3% de SO_2 y 97.7% de aire, y su velocidad es 2.75 m^3/s. La densidad ρ_p de las partículas de carbón es 0.80×10^3 kg/m^3 (0.80 g/cm^3) y su concentración m_s será 70 $kg/(m^3$ de agua) o 0.07 g/cm^3. Para usar el distribuidor, el tamaño de las burbujas de gas debe ser de 3×10^{-3} m (3 mm). La retención de gas o volumen de burbujas por unidad de volumen de líquido, es del orden de 0.08. Supóngase que las burbujas de gas están distribuidas uniformemente a lo largo del diámetro del reactor y que se elevan en forma individual con flujo tapón. La suspensión estará bien mezclada. Calcule el volumen de líquido libre de burbujas necesario para convertir 70% del SO_2 a H_2SO_4. Los cálculos se pueden basar en el periodo de estado estable antes de que la concentración de H_2SO_4 se incremente lo suficiente para retardar la velocidad de reacción en forma significativa.

Usense los coeficientes de transferencia de masa determinados para el mismo sistema en el Ej. 10-7. La velocidad intrínseca en los centros de carbón en estas condiciones de operación es de primer orden con respecto al oxigeno y de orden cero con respecto al SO_2. En términos de $\mathbf{r}_v$ por unidad de volumen de líquido libre de burbujas, esta velocidad esta dada por[72]

$$(\mathbf{r}_v)_{O_2} = \tfrac{1}{2}(\mathbf{r}_v)_{SO_2} = (k\eta)a_c C_s \qquad \text{(A)}$$

[72] Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 664 (1975).

donde $k = 0.0033 \times 10^{-2}$ m/s
$\eta = 0.86$ (para $d_p = 3 \times 10^{-5}$ m)[73]
C_s = concentración del oxígeno en la fase líquida que está en los centros del carbón, mol kg/m³

SOLUCIÓN: Para una conversión del 70%, la concentración de SO, en el gas disminuirá en 2.3 (0.7) = 1.6 mol/(100 moles de gas). La reacción

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

hará variar la concentración de oxígeno en ½ (1.6) mol. Por tanto, la concentración de oxigeno disminuirá de 97.7 (0.21) = 20.5% a 20.2%. Este cambio tan pequeño no afecta en forma significativa a la velocidad. Podemos usar un valor constante del promedio aritmético de 20.3%, con lo cual se introduce un error más bajo que con la incertidumbre de las diversas constantes de velocidad. La cinética es independiente de la concentración de SO,. Esto significa que la velocidad será la misma en todo el reactor. Entonces, la Ec. (13-52) puede integrarse de inmediato para obtener

$$V = F_A \frac{(x_e - 0)}{\mathbf{r}_v} = \frac{F_A x_e}{\mathbf{r}_v} \tag{B}$$

El producto $F_A x_e$ es igual al número de moles que han reaccionado en todo el reactor por unidad de tiempo. Podemos expresar este producto como $Q_g C_{gf} x_e$ y evaluarlo en términos de SO, u O_2, siempre y cuando se use la misma base para $\mathbf{r}_v$. En términos del SO,, la Ec. (B) se transforma en

$$V = \frac{Q_g (C_{gf})_{SO_2} (x_e)_{SO_2}}{(\mathbf{r}_v)_{SO_2}} \tag{C}$$

El volumen requerido puede calcularse a partir de la Ec. (C) una vez que se ha determinado la velocidad total.

Puesto que el oxígeno es muy poco soluble en agua a 25 °C, la resistencia a la transferencia de masa del gas al líquido está determinada por el coeficiente del lado del líquido, k_L. Además, la ley de Henry es válida para el oxígeno en agua a 25 °C. [H = 35.4 (mol/cm³ de gas)/(mol/cm³ de líquido)]. Entonces, las Ecs. (10-40) y (10-41) proporcionan la velocidad total en términos de los dos coeficientes de transferencia de masa, k_L y k_c, y de la constante de velocidad intrínseca $(k\eta)$. Para partículas de carbón esféricas y burbujas de gas también esféricas, el uso de las Ecs. (C) y (10-50) de\ Ej. 10-7 nos da

$$a_c = \frac{6m_s}{d_p \rho_p} = \frac{6(70)}{3 \times 10^{-5}(0.80 \times 10^3)} = 175 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

[73] Para partículas de 0.03 mm, el factor de efectividad en los poros llenos de líquido del carbón activado da un resultado de 0.86 (loc. cit.).

$$a_g = \frac{6}{d_b} V_B = \frac{6}{3 \times 10^{-3}}(0.08) = 1.6 \times 10^2 \ m^2/m^3$$

Entonces, la Ec. (10-40) se transforma en

$$\frac{1}{k_o H} = \frac{1}{1.6}\frac{75}{0k_L} + \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k\eta} \qquad \text{(D)}$$

Podríamos estimar k_L y k_c de la Ec. (10-42) y la Fig. 10-10. Sin embargo, las condiciones son esencialmente iguales a las del Ej. 10-7. En dicho ejemplo se determinó que k_L era 0.08 x 10^{-2} m/s para burbujas del mismo tamaño. El coeficiente líquido-partícula era k_c = 0.027 x 10^{-2} m/s para partículas de 0.542 mm. De acuerdo con la Fig. 10-10, el efecto del tamaño de las partículas sobre k_c es muy pequeño (los efectos de d_p sobre Re y Sh se contrarrestan entre sí). Usando estos valores y la constante de la velocidad intrínseca, la Ec. (D) nos da

$$\frac{1}{k_o H} = \frac{175}{1.6}\left(\frac{10^2}{0.08}\right) + \frac{10^2}{0.027} + \frac{10^2}{0.86(0.0033)}$$

$$= (1370 + 37 + 352) \times 10^2 = 1759 \times 10^2$$

$$k_o H = 5.7 \times 10^{-6} \ m/s$$

En base a la Ec. (10-41), la velocidad total es

$$(\mathbf{r}_v)_{O_2} = k_o a_c H(C_L) = (k_o H) a_c[(C_g)_{O_2}/H]$$

Sustituyendo los valores numéricos:

$$(\mathbf{r}_v)_{SO_2} = 2(\mathbf{r}_v)_{O_2} = 2(5.7 \times 10^{-6})(175 \times 10^2)\left[\frac{1(0.203) \times 10^3}{82(298)35.4}\right]$$

$$= 4.68 \times 10^{-5} \text{ mol kg/(s)(m}^3 \text{ de líquido)}$$

Con esta velocidad total, la Ec. (C) nos da, para el volumen de agua requerido,

$$v = \frac{2'75\left[\frac{1(0.023)}{82(298)} \times 10^3\right]0.7}{4.68 \times 10^{-5}} = 39 \ m^3$$

En este ejemplo, la transferencia de masa del gas al liquido tiene un efecto mayor sobre la velocidad total que la transferencia de masa líquido-partícula o la velocidad intrínseca. El efecto relativamente pequeño de la transferencia de masa líquido-partícüla se debe a que la relación a_c/a_g es muy alta, pues es superior a 100 (esto es, 1750.6). Para concentraciones de partículas más bajas, esta relación disminuye. Ademas, las partículas de carbón más grandes aumentarían la

resistencia al transporte de masa líquido-partícula. Obsérvese que la resistencia a la reacción en los centros también resultaría relativamente mas alta, debido a que η disminuye a medida que d_p aumenta. Por ejemplo, se ha determinado[74] que η disminuye de 0.86 a 0.098 cuando el tamaño de las partículas aumenta de 0.03 a 0.54 mm.

No debe inferirse de los Ejs. 13-9 y 13-10 que la difusión de la burbuja al líquido global siempre controla a la velocidad total. Por ejemplo, los datos para diferentes reacciones en suspensión, obtenidos por Sherwood y Farkas[75] muestran otros resultados. -Para la hidrogenación de a-metilestireno conteniendo una suspensión de negro de paladio (55μ de diámetro), la velocidad total estaba controlada por k_L y k_c, con la importancia de k_L disminuyendo a bajas concentraciones de catalizador. Para concentraciones de catalizador inferiores a 0.5 g/L de suspensión y a temperaturas no mayores de 30 °C, la velocidad de difusión del hidrógeno disuelto a las partículas catalíticas (esto es, k_c) era el factor que controlaba a la velocidad. Los resultados para la hidrogenación de ciclohexano en una suspensión acuosa de partículas de negro de paladio de 30μ, indicaron nuevamente que la resistencia predominante era la difusión a las partículas catalíticas. Los datos de Kolbel y Maening[76] para la hidrogenación de etileno en una lechada de partículas de níquel Raney en un aceite parafínico, mostraron resultados diferentes. En este caso, las partículas catalíticas eran lo suficientemente pequeñas (5μ) y su concentración lo suficientemente alta para que el valor de $k_c a_c$ fuera bastante elevado. Sherwood y Farkas pudieron correlacionar estos datos suponiendo que la etapa química en las partículas catalíticas controlaba a la velocidad.

REACTORES DE LECHO PERCOLADOR

En el Cap. 10 se discutieron las características del flujo descendente concurrente de gas y líquido sobre un lecho fijo de partículas catalíticas (véase la Fig. 10-16). En las Secs. 10-10 a 10-12 se presentaron correlaciones de la transferencia de masa de gas a líquido y de líquido a sólido para el régimen de flujo percolador (fase continua del gas y riachuelos líquidos que caen como cascada sobre las partículas). Ahora deseamos usar esta información, junto con la cinética intrínseca y el modelo del reactor, para predecir el comportamiento de los reactores de lecho percolador. Puesto que los tamaños de las partículas catalíticas en estos reactores son relativamente grandes, las resistencias intragranulares son más significativas que en los reactores de suspensión. Por otra parte, y en contraste con la situación en las suspensiones, no existen dificultades para retener las partículas grandes en el lecho.

Como en el Cap. 10, el tratamiento estará limitado al régimen de flujo percolador en operación isotérmica. Además, se supondrá que el flujo del líquido cubre por completo las partículas, por lo que la reacción sólo puede verificarse por transferencia

---

[74] Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, loc. cit.
[75] T. K. Sherwood y E. J. Farkas, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, *573* (1966).
[76] H. Kolbel y H. G. Maennig, *Elektrochem*, *66*, *774* (1962).

de masa del reactante a través de la interfase líquido-partícula. Las condiciones isotérmicas y partículas totalmente cubiertas por el líquido, son suposiciones razonables para muchos procesos de lecho percolador, excepto cuando se trata de velocidades líquidas muy bajas. Por lo general, las fuerzas capilares atraen al líquido hacia el interior de los poros de las partículas. Por consiguiente, al evaluar los efectos de la transferencia intragranular de masa (factores de efectividad), el uso de difusividades de la fase líquida produce resultados satisfactorios.

La necesidad más evidente de los reactores de tres fases se presenta cuando uno de los reactores es muy volátil para licuarlo y el segundo es demasiado no volátil para vaporizarlo. Por tanto, nuestra atención se centrara en el caso de un componente gaseoso que reacciona con un segundo reactante en fase líquida; es decir la reacción tiene la siguiente forma:

$$aA(g) + B(l) \rightarrow C(g \text{ 0 } l) + D(g \text{ 0 } l) \qquad (13\text{-}54)$$

Esta forma general incluye hidrogenaciones (por ejemplo, la hidrodesulfurización de fracciones del petróleo y la hidrogenación de aceites) y oxidaciones (oxidación de contaminantes disueltos en líquidos).

13-13 Modelo de reactor de lecho percolador

En la operación isotérmica con una distribución uniforme de las fases gaseosa y líquida a lo largo del diámetro del reactor, no existirán gradientes radiales de concentración o velocidad para el gas o el líquido, excepto a un nivel equivalente a la escala del tamaño de las partículas. Claro esta que, como lo ilustra la Fig. 10-14, sí se presentarán cambios de concentración y velocidad cerca de los límites de las fases. Sin embargo, las concentraciones y las velocidades serán iguales en cualquier posición radial del fluido global cuando la distribución del flujo se mantiene uniforme.”

Cuando no hay gradientes radiales, el modelo unidimensional isotérmico resulta adecuado. Las ecuaciones de conservación de la masa son de la misma forma que las desarrolladas en la Sec. 13-10 para el reactor de lecho fluido de “dos fases”, excepto que es necesario escribir las expresiones de ambos reactantes A y B. En la mayor parte de las aplicaciones, la dispersión axial en la fase gaseosa es despreciable, y esta dispersión puede ser poco importante en el líquido.[78] Procedamos a escribir las ecuaciones de conservación para un flujo tapón de gas y a usar el modelo de dispersión (con un coeficiente de dispersión axial D_L) para el líquido. Para el reactante A en la fase gaseosa en estado estable, y para un elemento de volumen que se extiende a lo largo del reactor (Fig. 13-23),

[77] En un lecho percolador, el gas esta uniformemente distribuido a lo largo del diámetro, pero el liquido tiende a fluir hacia la pared del reactor. Una relación de diámetros reactor-particula de aproximadamente 18 o mas, asegurara una distribución uniforme del líquido. Existen correlaciones para predecir la distribución del flujo y la profundidad de lecho catalítico que se requieren para lograr la distribución de equilibrio [Mordechay Herskowitz y J. M. Smith, *AIChE J.*, 24, 439 (1978)].

[78] Los criterios para decidir la importancia de la dispersión axial pueden encontrarse en referencias tales como D. E. Mears, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1361 (1971).

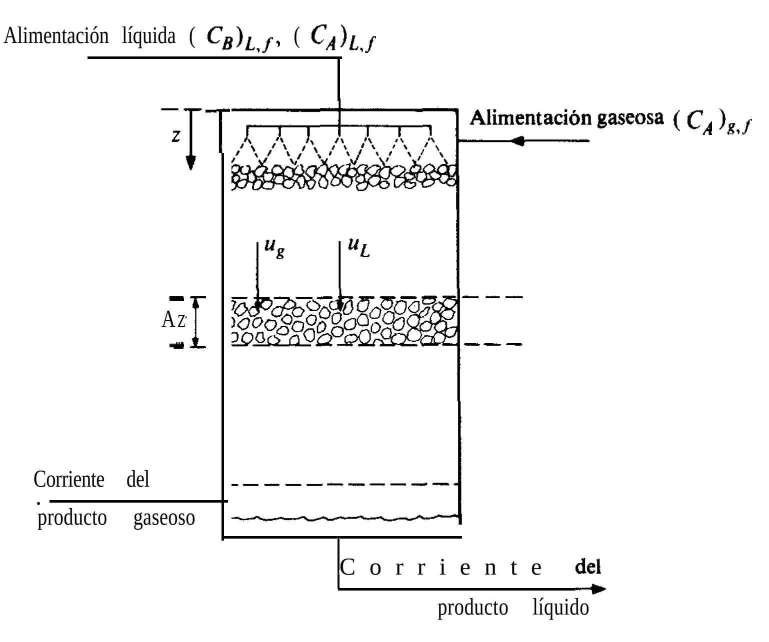


Fig. 1523 Lecho percolador para la reacción catalítica $aA(g) + B(l) \rightarrow$ producto.

$$u_g \frac{d(C_A)_g}{dz} + (K_L a_g)_A[(C_A)_g/H_A - (C_A)_L] = 0 \qquad (13\text{-}55)$$

donde $(C_A)_g/H_A$ es la concentración de la fase líquida en equilibrio con la concentración global del gas; K_L es el coeficiente *total* de transferencia de masa entre el gas y el líquido; u_g es la velocidad superficial del gas. Puesto que se ha supuesto que se puede aplicar la ley de Henry para A, K_L se relaciona con los coeficientes individuales de película k_L y k_g por medio de la ecuación:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{Hk_g} + \frac{1}{k_L} \qquad (13\text{-}56)$$

Tal como se señaló en el Cap. 10, en muchos procesos de lecho percolador, A es ligeramente soluble en él liquido (H es alta), por lo que $K_L \approx k_L$.

La ecuación de conservación para el reactante A en la fase líquida es

$$D_L \frac{d^2(C_A)_L}{dz^2} - u_L \frac{d(C_A)_L}{dz} + (K_L a_g)_A[(C_A)_g/H_A - (C_A)_L] - (k_c a_c)_A[(C_A)_L - (C_A)_s] = 0 \qquad (13\text{-}57)$$

que incluye términos de transferencia de masa gas-liquido y liquido-partícula (coeficiente $k_c a_c$). La tercera ecuación de conservación de masa que se necesita es la del reactante B en la fase líquida:

$$(D_L)_B \frac{d^2(C_B)_L}{dz^2} - u_L \frac{d(C_B)_L}{dz} - (k_c a_c)_B[(C_B)_L - (C_B)_s] = 0 \qquad (13\text{-}58)$$

Aquí se supone que B no es volátil. La velocidad u_L es el valor superficial para el líquido, y $(C)_s$ es la concentración de la fase líquida en la superficie externa dé la partícula catalítica. Las áreas por unidad de volumen del reactor vacío, a_g y a_c, son las mismas que se usaron en las Secs. 10-10 a 10-12.

La velocidad de reacción expresada en términos de concentraciones superficiales proporciona la relación entre $(C)_s$ y $(C)_L$. En base a la definición del factor de efectividad η del Cap. 11 [Ec. (11-42)], podemos expresar la igualdad requerida de las velocidades de transferencia de masa y de velocidad, $\mathbf{r}_A$ y $\mathbf{r}_B$ como

$$(k_c a_c)_A[(C_A)_L - (C_A)_s] = \mathbf{r}_A = \rho_B \eta f[(C_A)_s, (C_B)_s] \qquad (13\text{-}59)$$

$$(k_c a_c)_B[(C_B)_L - (C_B)_s] = \mathbf{r}_B = \frac{\mathbf{r}_A}{a} = \frac{\rho_B}{a} \eta f[(C_A)_s, (C_B)_s] \qquad (13\text{-}60)$$

donde $f(C_A)_s, (C_B)_s$ representa la velocidad intrínseca de la reacción, por unidad de masa de catalizador, para la desaparición de A, y ρ_B es la densidad global de las partículas catalíticas del lecho.

Con condiciones límite apropiadas, las cinco ecuaciones [Ecs. (13-55), (13-57) a (13-60)] pueden resolverse en términos de las cinco concentraciones, $(C_A)_g$, $(C_A)_L$, $(C_B)_l$, $(C_A)_s$ y $(C_B)_s$, en función de la profundidad del lecho del reactor, z. Es necesario conocer todos los coeficientes de transferencia de masa, la ecuación de la velocidad intrínseca, $f[C_A, C_B]$, y el factor de efectividad.

El problema resulta mucho más simple (se transforma en un problema de valores iniciales en lugar de condiciones límite) cuando puede despreciarse la dispersión axial en el líquido (flujo tapón del liquido). Entonces, pueden omitirse los términos de segundas derivadas de las Ecs. (13-57) y (13-58). Las condiciones límite para las tres ecuaciones de primer orden [Ecs. (13-55), (13-57) y (13-58), omitiendo los términos de dispersión], son, para z = 0,

$$\left.\begin{aligned} (C_A)_g &= (C_A)_{g,f} \\ (C_A)_L &= (C_A)_{L,f} \\ (C_B)_L &= (C_B)_{L,f} \end{aligned}\right\} \text{conc. alim.} \qquad \begin{aligned}(13\text{-}61)\\(13\text{-}62)\\(13\text{-}63)\end{aligned}$$

Se han obtenido soluciones tanto del modelo de dispersión axial como del flujo tapón, que se han comparado con datos experimentales de la oxidación de soluciones acuosas de ácido fórmico[79] y ácido acético en aire.[80] En los siguientes ejemplos se ilustran las soluciones de flujo tapón para reactores de lecho percolador. Cuando las velocidades intrínsecas son de primer orden, se pueden aplicar soluciones analíticas. De otra forma, es necesario resolver numéricamente el conjunto de ecuaciones diferenciales.

---

[79] S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 706 (1975).
[80] J. Levec y J. M. Smith, *AIChE J.*, 22, 159 (1976).

Ejemplo 13-11. **Se** desea desulfurizar un hidrocarburo líquido antes de someterlo al cracking catalítico. Entre los diversos compuestos de azufre presentes (mercaptanos, sulfuros, disulfuros, etc.) uno de los mas difíciles de eliminar es el tiofeno. Con un catalizador de cobalto-óxido de molibdeno sulfurado sobre **alúmina,** el tiofeno reacciona con el hidrógeno para formar butano y H_2S.

(B)

$$\text{(tiofeno: HC—CH, HC=, =CH, S)} + 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

Se desea **diseñar** un reactor de lecho **percolador** basado en la suposición de que, al reaccionar el tiofeno, también se hidrogenarán los otros compuestos de azufre.

Por la parte superior del lecho catalítico, que opera a 200 °C y 40 atm, se alimentan hidrogeno puro y el hidrocarburo líquido. En estas condiciones, se puede despreciar la vaporización del tiofeno del líquido.

A. Para el primer caso, suponga que las velocidades de reacción en los centros catalíticos y la velocidad de transferencia de masa del líquido a la partícula catalítica, son suficientemente lentas como para que el líquido esté saturado de hidrógeno en toda la columna. Aunque es probable que la reacción sea de segundo orden, puede suponerse que la concentración de tiofeno es bastante alta con respecto a la del hidrógeno disuelto en el líquido. De esta manera, la velocidad intrínseca es de seudoprimer orden con respecto al hidrógeno. Además, la velocidad intrínseca es bastante lenta, por lo que el factor de efectividad es unitario. Obtenga una expresión para la extracción fraccionaria (conversión) de tiofeno del hidrocarburo, suponiendo un flujo tapón de éste.

B. Para concentraciones de tiofeno muy bajas, la cinética intrínseca será de primer orden con respecto a C_B . Considérese el caso extremo en el que la velocidad intrínseca es independiente de la concentración de hidrógeno. ¿Cuál será la expresión de la extracción fraccionaria de tiofeno?

C. Calcule la profundidad necesaria del lecho catalítico, en las condiciones de las partes A y B, para eliminar el 75% del tiofeno. Para la parte A, la concentración de alimentación de tiofeno es 1000 ppm y para la parte B se supone que es 100 ppm. La velocidad superficial del líquido será de 5.0 cm/s. Las constantes de velocidad de primer orden serán k_H = 0.11 $cm^3/(g)(s)$ y k_B = 0.07 $cm^3/(g)(s)$, mientras que los coeficientes de la transferencia volumétrica de masa del líquido a la partícula son $(k_c a_c)_{H_2}$ = 0.50 s^{-1} y $(k_c a_c)_B$ = 0.3 s^{-1} (estimados a partir de las correlaciones de la Sec. 10-11), y ρ_B = 0.96 g/cm^3.

SOLUCIÓN:

A. Puesto que el líquido está saturado de hidrógeno y se usa hidrógeno puro como corriente gaseosa, no se necesitan las Ecs. (13-57) y (13-55); la concentración de hídrógeno en el líquido $(C_{H_2})_L$ es una constante igual a $(C_{H_2})_g/H_{H_2}$. Además, la velocidad intrínseca es independiente de la concentración de tiofeno, por 10 que la función $f[(C_A)_s, (C_B)_s]$, es de primer orden:

$$f[(C_A)_s, (C_B)_s] = k_H(C_{H_2})_s \tag{A}$$

Entonces, la Ec. (13-59) para el hidrogeno es

$$(k_c a_c)_{H_2}[(C_{H_2})_L - (C_{H_2})_s] = \rho_B k_H (C_{H_2})_s$$

o bien

$$(C_{H_2})_s = \frac{(k_c a_c)_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H} (C_{H_2})_L = \frac{(k_c a_c)_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H} \left[\frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}}\right] \tag{B}$$

Por tanto, la Ec. (13-60) para el tiofeno (*B*) puede escribirse como

$$(k_c a_c)_B[(C_B)_L - (C_B)_s] = \frac{\rho_B}{4} \frac{(k_c a_c)_{H_2} k_H}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H} \left[\frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}}\right] \tag{C}$$

Puesto que $(C_{H_2})_g$ es constante, la Ec. (C) muestra que la velocidad de transferencia de masa de tiofeno del líquido a la partícula (así como la velocidad de reacción) es la misma en todo el reactor. La Ec. (C) puede sustituirse en la Ec. (13-58) para integrar el resultado y determinar cómo varía C_B con la profundidad del lecho catalítico. De esta forma, y para un flujo tapón de líquido, la Ec. (13-58) se transforma en

$$u_L \frac{d(C_B)_L}{dz} + \frac{1}{4}(k_H^\circ) \frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}} = 0 \tag{D}$$

en la que el coeficiente total esta dado por

$$\frac{1}{k_H^\circ} = \frac{1}{(k_c a_c)_{H_2}} + \frac{1}{\rho_B k_H} \tag{E}$$

La condición límite (de alimentación) es $(C_B)_L = (C_B)_{L,f}$ cuando $z = 0$. Entonces, la forma integrada de la Ec. (D) es

$$(C_B)_L - (C_B)_{L,f} = -\left(\frac{k_H^\circ z}{4u_L}\right) \frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}}$$

y la extracción fraccionaria de tiofeno es

$$x = \frac{(C_B)_{L,f} - (C_B)_L}{(C_B)_{L,f}} = \left(\frac{k_H^\circ z}{4u_L}\right) \frac{(C_{H_2})_g/H_{H_2}}{(C_B)_{L,f}} \tag{F}$$

donde z es la profundidad del lecho catalítico.

B. En este caso, la función de la velocidad intrínseca (para el tiofeno) es

$$f[(C_A)_s, (C_B)_s] = k_B(C_B)_s \tag{G}$$

Ahora no participa la **Ec. (13-59)** para el hidrógeno. La **Ec.** (13-60) puede escribirse como

$$(k_c a_c)_B[(C_B)_L - (C_B)_s] = \rho_B\, k_B(C_B)_s$$

o bien

$$(C_B)_s = \frac{(k_c a_c)_B}{(k_c a_c)_B + \rho_B k_B}(C_B)_L \tag{H}$$

Sustituyendo este resultado en la **Ec. (13-58),** el resultado para flujo tapón del líquido es;

$$u_L \frac{(dC_B)_L}{dz} + k_B^\circ (C_B)_L = 0 \tag{I}$$

donde, ahora,

$$\frac{1}{k_B^\circ} = \frac{1}{(k_c a_c)_B} + \frac{1}{\rho_B k_B} \tag{J}$$

Integrando la **Ec.** (1) con la condición límite $z = 0$:

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{k_B^\circ z}{u_L}\right) \tag{K}$$

C. Para la parte A. se puede aplicar la **Ec.** (F). La concentración de hidrógeno a 40 atm y 200 **°C** es

$$(C_{H_2})_g = \frac{p_{H_2}}{RT} = \frac{40}{82(473)} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol g/cm}^3$$

En base a los datos de solubilidad del hidrógeno se estima que H_{H_2} a 200 **°C** es 50 [mol **g/(cm³ gas)]/[mol g/(cm³** de líquido)]. Usando los datos de constante de velocidad y la **Ec.** (E),

$$\frac{1}{k_H^\circ} = \frac{1}{0.50} + \frac{1}{0.96(0.11)} = 11.5 \text{ s}$$

La concentración de tiofeno en la alimentación (100 ppm) es **(1000/84) x 10⁻⁶** = 1.19 x 10^{-5} mol **g/cm³.** Sustituyendo estos resultados en la **Ec.** (F) se obtiene

$$z = x\left(\frac{4u_L}{k_H^\circ}\right)\frac{(C_B)_{L,f}}{(C_{H_2})_g/H} = 0.75\,\frac{4(5)}{(1/11.5)}\,\frac{1.19 \times 10^{-5}}{1.03 \times 10^{-3}/50}$$

z = **100 cm**

Para la parte B, calculamos primero k_B^o para el tiofeno. En base a los datos disponibles, la Ec. (J) nos da:

$$\frac{1}{k_B^o} = \frac{1}{0.3} + \frac{1}{0.96(0.07)} = 18.2 \text{ s}$$

Con lo que se puede aplicar la Ec. (K) para obtener:

$$0.75 = 1 - \exp\left[-\frac{(1/18.2)z}{(5)}\right]$$

Resolviendo en términos de z,

$$z = 126\text{cm}$$

Ejemplo 13-12. Reconsidere el Ej. 13-11, parte A, pero sin suponer que el líquido está saturado con hidrógeno. Laconcentración de hidrógeno en la alimentación líquida es cero, y el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido es $(K_L a_g)_{H_2} = (k_L a_g)_{H_2} = 0.030 \text{ s}^{-1}$.

Obtenga una expresión para la extracción fraccionaria de tiofeno. Calcule además la profundidad de lecho requerida para extraer el 75% del tiofeno en las condiciones del Ej. 13-11.

SOLUCIÓN: Puesto que se usa hidrógeno puro, la Ec. (13-55) vuelve a ser innecesaria; $(C_{H_2})_g$ es constante e igual al valor en la alimentación. La Ec. (13-57) para flujo tapón se transforma en

$$-u_L \frac{d(C_{H_2})_L}{dz} + (K_L a_g)_{H_2}\left[\frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}} - (C_{H_2})_L\right] - (k_c a_c)_{H_2}[(C_{H_2})_L - (C_{H_2})_s] = 0 \qquad \text{(A)}$$

Para la cinética de primer orden (con respecto al hidrógeno), se puede aplicar la Ec. (A) del Ej. 13-11. De esta forma, el valor de $(C_{H_2})_s$ en la Ec. (13-59) es

$$(C_{H_2})_s = \frac{(k_c a_c)_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H}(C_{H_2})_L \qquad \text{(B)}$$

Usando esta expresión para $(C_{H_2})_s$, podemos escribir que

$$(C_{H_2})_L - (C_{H_2})_s = \frac{\rho_B k_H}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H}(C_{H_2})_L \qquad \text{(C)}$$

Entonces, la Ec. (A) puede escribirse en términos exclusivamente de $(C_{H_2})_L$ como variable:

$$-u_L \frac{d(C_{H_2})_L}{dz} + (K_L a_g)_{H_2} \left[\frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}} - (C_{H_2})_L \right] - k_H^\circ (C_{H_2})_L = 0 \qquad \text{(D)}$$

donde k_H^o está dada por la Ec. (E) del Ej. 13-11.

La Ec. (D) puede integrarse para obtener la siguiente expresión para $(C_{H_2})_L$ en función de z:

$$(C_{H_2})_L = \frac{(C_{H_2})_g / H_{H_2}}{1 + [k_H^\circ / (K_L a_g)_{H_2}]} \left\{ 1 - \exp \left[-\{(K_L a_g)_{H_2} + k_H^\circ\} \frac{z}{u_L} \right] \right\} \qquad \text{(E)}$$

Ahora procedemos a integrar la Ec. (13-58) para determinar la concentración de tiofeno a cualquier profundidad de lecho. Para hacer esto, es necesario eliminar la concentración superficial en el término entre paréntesis rectangulares. Esto se lleva a cabo usando la Ec. (13-60). De esta forma, la Ec. (B) y la Ec. (A) del Ej. (13-ll), la Ec. (13-60), se transforma en

$$(k_c a_c)_B[(C_B)_L - (C_B)_s] = \frac{\rho_B k_H}{4} (C_{H_2})_s = \frac{\rho_B k_H}{4} \frac{(k_c a_c)_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H} (C_{H_2})_L$$

$$= \frac{k_H^\circ}{4} (C_{H_2})_L \qquad \text{(F)}$$

Sustituyendo $(C_{H_2})_L$ de la Ec. (F) por la Ec. (E):

$$(k_c a_c)_B[(C_B)_L - (C_B)_s] = \frac{k_H^\circ (C_{H_2})_g / H_{H_2}}{4(1 + \{k_H^\circ / (K_L a_g)_{H_2}\})}$$

$$\times \left\{ 1 - \exp \left[-\{(K_L a_g)_{H_2} + k_H^\circ\} \frac{z}{u_L} \right] \right\} \qquad \text{(G)}$$

$$= \alpha[1 - \exp(-\beta z)] \qquad \text{(H)}$$

donde α y β son constantes que se definen por la comparación de las Ecs. (G) y (H).

Ahora podemos usar la Ec. (H) para escribir la Ec. (13-58) para flujo tapón del líquido, en términos de $(C_B)_L$ exclusivamente:

$$u_L \frac{d(C_B)_L}{dz} + \alpha[1 - \exp(-\beta z)] = 0 \qquad \text{(I)}$$

Integrando con la condición límite $(C_B)_L = (C_B)_{L,f}$, para $z = 0$, se obtiene:

$$(C_B)_L - (C_B)_{L,f} = -\alpha \frac{z}{u_L} - \frac{\alpha}{\beta u_L} (e^{-\beta z} - 1)$$

En términos de la extracción fraccionaria de tiofeno, esto equivale a

$$x = \frac{\alpha}{(C_B)_{L,f}}\left[\left(\frac{z}{u_L}\right) + \frac{1}{\beta u_L (C_B)_{L,f}}(e^{-\beta z} - 1)\right] \tag{J}$$

Al insertar las expresiones de α y β, la **Ec.** (J) se transforma en

$$x = \frac{k_H^\circ[(C_{H_2})_g/H_{H_2}(C_B)_{L,f}]}{4[1 + \{k_H^\circ/(K_L a_g)_{H_2}\}]}\left\{\frac{z}{u_L} + \frac{\exp[-\{(K_L a_g)_{H_2} + k_H^\circ\}(z/u_L)] - 1}{[(K_L a_g)_{H_2} + k_H^\circ]}\right\} \tag{K}$$

De acuerdo con el Ej. 13-11, k_H^o = 1/11.5 = 0.087 s, $(C_{H_2})_g$ = 1.03 x 10^{-3} mol g/cm³ y $(C_B)_{L,f}$ = 1.19 x 10^{-6} mol g/cm³. Sustituyendo estos valores en la Ec. (K),

$$x = 0.75$$

$$0.75 = \frac{0.087[(1.03 \times 10^{-3}/50)1.19 \times 10^{-5}]}{4[1 + (0.087/0.030)]} \times \left\{\frac{z}{5} + \frac{\exp - (0.03 + 0.087)(z/5) - 1}{0.03 + 0.087}\right\}$$

$$77.7 = \frac{z}{5} + 8.55(e^{-0.023z} - 1)$$

Despejando z y resólviendo se obtiene

$$z = 430 \text{ cm}$$

No todo el incremento de 100 (que se obtuvo en el Ej. 13-11) a 430 cm se debe a la resistencia a la transferencia de masa entre el gas y el líquido. En el Ej. 13-11 se supuso que el líquido estaba siempre saturado con hidrógeno. En este ejemplo, se consideró que la concentración de hidrógeno en el líquido es cero. Si la condición límite de la Ec, (D) fuera una solución saturada, $(C_{H_2})_L$ = $(C_{H_2})_{g,f}/H_{H_2}$ para z = 0. Entonces, la profundidad de lecho que se requeriría es z = 270 cm. El aumento de z de 100 a 270 cm es el resultado de la resistencia a la transferencia de masa del gas a la partícula. La variación de 430 a 270 cm refleja el efecto de la saturación del hidrocarburo líquido con hidrógeno antes de entrar al reactor.

En los dos ejemplos anteriores no se necesitó la expresión de conservación de la fase gaseosa [Ec. (13-55)], debido a que el gas era hidrógeno puro. Esto no es así cuando el reactor de lecho percolador se usa para eliminar contaminantes de una corriente de gas. El Ej. 13-13 es una ilustración de este tipo de aplicación.

Ejemplo 13-13. Se desea eliminar bióxido de azufre de una corriente de aire usando un lecho de partículas de carbón activado a 25 °C y 1 atm de presión. El reactor será de tipo lecho percolador en el que la corriente de gas, que contiene 3% SO_2, 18% O_2 y 79% N_2, se alimenta junto con agua pura, por la parte supe-

rior de la unidad. El carbón activado cataliza la oxidación del SO_2 a SO_3 y el SO_3 se disuelve en agua para formar H_2SO_4. Se ha sugerido[81] que la velocidad intrínseca de reacción está controlada por la velocidad de adsorción de oxígeno en el carbón y que es independiente de la concentración de SO_2.

Obtenga ecuaciones para la operación de estado estable que proporcionen la fracción de SO_2 que se elimina de la corriente gaseosa por medio de la reacción, en función de la profundidad del lecho catalítico. Suponga que las corrientes líquida y gaseosa son de flujo tapón y que el agua de alimentación está en equilibrio con la alimentación de gas con respecto al oxígeno. Para simplificar los balances de masa para la *totalidad* del reactor, desprecie la diferencia de contenidos de oxígeno entre la alimentación líquida y el efluente líquido.

SOLUCIÓN: Se pueden aplicar las Ecs. (13-55) y (13-57) omitiendo la segunda derivada, y la Ec. (13-59) con respecto al oxígeno. Por simplicidad omitiremos el subíndice A, por lo que C representa la concentración de oxígeno. La función de la velocidad intrínseca es

$$\mathbf{r}_{O_2} = \rho_B \eta f[(C_A)_s, (C_B)_s] = \rho_B \eta k C_s \tag{A}$$

Entonces, la Ec. (13-59) se transforma en

$$(k_c a_c)(C_L - C_s) = \rho_B \eta k C_s$$

Resolviendo en términos de C_s,

$$C_s = \frac{k_c a_c}{k\eta\rho_B + k_c a_c} C_L = \alpha C_L \tag{B}$$

Al sustituir este valor de C_s en la Ec. (13-57), omitiendo la segunda derivada, se obtiene la expresión

$$-u_L \frac{dC_L}{dz} + K_L a_g \left(\frac{C_g}{H} - C_L\right) - k_c a_c (1 - \alpha) C_L = 0 \tag{C}$$

La Ec. (13-55) puede reordenarse a la forma

$$\frac{C_g}{H} - C_L = -\left(\frac{u_g}{K_L a_g}\right) \frac{dC_g}{dz} \tag{D}$$

o

$$C_L = \frac{C_g}{H} + \left(\frac{u_g}{K_L a_g}\right) \frac{dC_g}{dz} \tag{E}$$

[81] Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, *21*, *664 (1975).*

La diferenciación de la Ec. (E) *nos* da:

$$\frac{dC_L}{dz} = \left(\frac{1}{H}\right)\frac{dC_g}{dz} + \left(\frac{u_g}{K_L a_g}\right)\frac{d^2C_g}{dz^2} \qquad \text{(F)}$$

Si se sustituyen las Ecs. (D), (E) y **(F)** en la (C), se obtiene una **ecuación** de segundo orden con C_g como única variable dependiente. La expresión puede escribirse como

$$\frac{d^2C_g}{dz^2} + \beta\frac{dC_g}{dz} + \gamma C_g = 0 \qquad \text{(G)}$$

donde los coeficientes constantes son:

$$\beta = \frac{u_g + u_L/H + k_c a_c(1-\alpha)u_g/K_L a_g}{u_L u_g/K_L a_g} \qquad \text{(H)}$$

$$\gamma = \frac{(k_c a_c)K_L a_g(1-\alpha)}{H u_L u_g} \qquad \text{(I)}$$

$$\alpha = k_c a_c/(k\eta\rho_B + k_c a_c) \qquad \text{(J)}$$

Las condiciones límite (para el oxígeno) son

$$\text{a } z = 0, \qquad C_g = C_{g,f} \qquad \text{(K)}$$

$$C_L = C_{g,f}/H \qquad (\text{ equilibrio }) \qquad \text{(L)}$$

Las condiciones límite (L) pueden escribirse en términos de C_g aplicando la **Ec.** (E) para $z = 0$. Esto nos da

$$\text{para } z = 0, \qquad \frac{dC_g}{dz} = 0 \qquad \text{(M)}$$

La **Ec.** (G) con condiciones límite (K) y (M) puede resolverse con métodos comunes para obtener

$$\left(\frac{C_g}{C_{g,f}}\right)_{O_2} = \frac{1}{m_2 - m_1}\left[m_2 e^{m_1 z} - m_1 e^{m_2 z}\right] \qquad \text{(N)}$$

donde

$$m_1 = -\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2}(\beta^2 - 4\gamma)^{1/2} \qquad \text{(P)}$$

$$m_2 = -\frac{\beta}{2} - \frac{1}{2}(\beta^2 - 4\gamma)^{1/2} \qquad \text{(Q)}$$

Las reacciones involucradas son:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Despreciando el cambio de concentración de O_2 en el líquido entre la alimentación y el efluente, la primera reacción requiere que el SO_2 sea extraído de la corriente gaseosa mediante su reacción con el doble de oxígeno; esto es,

$$(C_{g,f} - C_g)_{SO_2} = 2(C_{g,f} - C_g)_{O_2}$$

Entonces, la extracción fraccionaria de SO_2 es

$$\left(\frac{C_{g,f} - C_g}{C_{g,f}}\right)_{SO_2} = 2\frac{(C_{g,f})_{O_2}}{(C_{g,f})_{SO_2}}\left[1 - \left(\frac{C_g}{C_{g,f}}\right)_{O_2}\right] \qquad \text{(R)}$$

Se puede usar la Ec. (R) con la Ec. (N) para $/C_{g,f})_{O_2}$ para calcular la extracción fraccionaria de SO_2 del gas por medio $d\eta kC$ reacción. Esto no toma en cuenta el SO, que puede eliminarse en el líquido ‹ -luente. El Prob. 13-23 es una ilustración numérica de este tipo de reactor de lecho percolador.

Para cinéticas no lineales, se tendría que haber usado un enfoque más realista del proceso de desulfurización de los Ejs. 13-11 y 13-12, en especial cuando las concentraciones de tiofeno e hidrógeno en el líquido son de la misma magnitud. Sin embargo, no es posible obtener una solución analítica de las concentraciones de los efluentes. Otro ejemplo de una cinética no lineal es la oxidación catalítica de soluciones acuosas de ácido fórmico. Se ha determinado[82] que la cinética de la reacción

$$HCOOH(ac) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) + CO_2$$

usando catalizador de CuO·ZnO es de segundo orden, con una ecuación de velocidad que se expresa como

$$r_{O_2} = \eta\rho_B k_{O_2}(C_{O_2})_s(C_F)_s$$

donde $(C_F)_s$ representa la concentración del ácido fórmico en el líquido en el centro catalítico. Para este caso, las cinco Ecs. (13-55) y (13-57) a (13-60) se transforman, para un líquido con flujo tapón, en las siguientes expresiones:

$$u_g\frac{d(C_{O_2})_g}{dz} + (K_La_g)_{O_2}\left[\frac{(C_{O_2})_g}{H_{O_2}} - (C_{O_2})_L\right] = 0 \qquad \text{(13-64)}$$

$$-u_L\frac{d(C_{O_2})_L}{dz} + (K_La_g)_{O_2}\left[\frac{(C_{O_2})_g}{H_{O_2}} - (C_{O_2})_L\right] - (k_ca_c)_{O_2}[(C_{O_2})_L - (C_{O_2})_s] = 0 \qquad \text{(13-65)}$$

[82] G. Baldi, S. Goto. C. K. Chow y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, 13,447 (1974).

$$-u_L \frac{d(C_F)_L}{dz} - (k_c a_c)_F[(C_p)_L - (C_F)_s] = 0 \tag{13-66}$$

$$(k_c a_c)_{O_2}[(C_{O_2})_L - (C_{O_2})_s] = \mathbf{r}_{O_2} = \eta \rho_B k_{O_2}(C_{O_2})_s(C_F)_s \tag{13-67}$$

$$(k_c a_c)_F[(C_F)_L - (C_F)_s] = 2\mathbf{r}_{O_2} = 2\eta \rho_B k_{O_2}(C_{O_2})_s(C_F)_s \tag{13-68}$$

Las condiciones límite requeridas son las concentraciones de alimentación; es decir, las Ecs. (13-61) a (13-63) con $A = O_2$ y B = ácido fórmico.

Estas ecuaciones pueden resolverse numéricamente de la siguiente manera. Empezando a $z = 0$, donde $(C_F)_L$ y $(C_{O_2})_L$ son valores conocidos, se calculan $(C_F)_s$ y $(C_{O_2})_s$. Entonces, las Ecs. (13-64) a (13-66) pueden resolverse para el primer incremento, usando por ejemplo el método de Runge-Kutta, para obtener $(C_{O_2})_g$, $(C_{O_2})_L$ y $(C_F)_L$ al final del incremento seleccionado para z. La repetición del problema conduce a los valores de las concentraciones para cualquier profundidad del lecho.

Cuando la difusión intragranular no es despreciable (esto es, cuando $\eta \neq 1.0$), se presenta una complicación. Ello se debe a que es una función de las concentraciones superficiales cuando las cinéticas intrínsecas no son de primer orden (véase la Fig. 11-8). Esto significa que η variará con la profundidad del lecho. Existe un método[83] para tomar en cuenta esta variación, y también se cuenta con una descripción detallada del procedimiento de resolución para los perfiles de concentración en el reactor. Para la cinética lineal considerada en el Ej. 13-13, esta complicación no existía. El factor de efectividad es independiente de la concentración [Fig. 11-8 o Ec. (11-52)], por lo que η es constante en todo el reactor.

No hemos discutido el flujo a contracorriente en reactores de lechos empacados. Las ecuaciones para predecir este tipo de sistema de flujo son esencialmente las mismas (sólo cambian los signos de algunos términos de las ecuaciones de conservación) que las de lechos percoladores, y los resultados son similares. Existen[84] comparaciones de las operaciones con suspensiones, lechos percoladores y lechos empacados con contracorriente, como ejemplos de reactores de 3 fases. Los tres tipos se compararon para la eliminación de SO_2 de una corriente gaseosa. Las diferencias de funcionamiento se deben primordialmente a los diferentes valores de los efectos de la transferencia de masa. Para el mismo volumen de reactor con iguales velocidades de flujo, el lecho empacado a contracorriente produjo una eliminación de SO_2 un poco mayor. Para la misma masa de catalizador, el reactor de suspensión produjo la extracción más alta. No se consideraron algunos factores prácticos, tales como el problema de la retención de las partículas pequeñas en el reactor de suspensión.

OPTIMIZACION

Aunque no consideraremos los aspectos cuantitativos de la optimización, es conveniente discutir algunos comentarios generales para destacar la importancia de los temas explicados. Tal como se indicó en la Sec. 1-1, el propósito de este texto ha sido la

[83] S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 706 (1975).
[84] S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 24, 286 (1978).

presentación de los conceptos necesarios para diseflar un reactor. Empezamos con la cinética química (Cap. 2) y después discutimos los procesos **físicos,** en términos de las características del **diseño** de proceso de los reactores a gran escala, primero para las reacciones homogéneas (Caps. 3 a 6) y después para las catalíticas heterogéneas (Caps. 7 a 13). El enfoque general se basó en que se conocía la forma del reactor, y el objetivo consistía en predecir el funcionamiento para un conjunto de condiciones de operación. Sin embargo, frecuentemente se mencionaron también algunos aspectos del funcionamiento óptimo. Desde el Cap. 1 se empleó la **interrelación** entre la cinética y la termodinámica para una reacción exotérmica reversible. Vimos que la conversión máxima que se puede obtener en dichas reacciones disminuye al aumentar la temperatura, pero la velocidad de reacción aumenta. Estos efectos contrastantes sugieren que se podría obtener una mejora de la conversión (por unidad de volumen del reactor) operando el sistema a diferentes temperaturas: primero, en un reactor de alta temperatura, donde se obtendría la mayor parte de la conversión a una velocidad alta, y después en un segundo reactor operando a una temperatura mas baja, para lograr la mayor **conversión** dictada por la **termodinámica.** En el Cap. 4, **Secs.** 4-4 y 4-5, se asentaron conclusiones relativas a las condiciones de operación y a los tipos de reactores para un rendimiento máximo del producto deseado, en sistemas de reacciones múltiples. En la **Sec.** 5-7 se discutieron los perfiles óptimos de temperaturas para reacciones exotérmicas en reactores tubulares. **Existe**[85] bastante bibliografía a este respecto.

El término poco concreto "optimización del funcionamiento" no describe apropiadamente la meta, puesto que el objetivo final es de tipo económico. No obstante, este término sí indica el dilema de los estudios de optimización. Pocas veces es posible describir cuantitativamente la utilidad económica de un reactor químico en términos de las condiciones de operación. En primer lugar, el reactor es con toda probabilidad sólo una de las unidades de una planta, y la operación mas económica de dicho reactor puede ser conflictiva con la economía de los subsecuentes procesos. Por tanto, la economía general puede **requerir** que el **reactor** opere en condiciones no óptimas. En segundo término las condiciones del mercado para los productos de la reacción, aun siendo conocidas, están sujetas a fluctuaciones.. Esto quiere decir que la economía de la totalidad de la planta puede ser incierta y dependiente de la época. En tercer lugar, es difícil establecer cifras válidas para *todos los* costos que se acumulan para un reactor o una planta. Debido a estas incertidumbres, los estudios de optimización se han centrado sobre la conversión y la selectividad, y no en la utilidad económica. Aun cuando este enfoque no toma en cuenta los factores de costo, sí proporciona una solución para el problema *técnico.* Sin embargo, en los estudios *económicos* es necesario aplicar una unidad de valor a cada producto, que se determina en base a los costos iniciales y de operación, y a las condiciones del mercado. Dichos estudios requieren un conocimiento de la forma en que las condiciones de operación, **tales** como temperaturas, presiones y composiciones de alimentación,

---

[85] R. Aris, The Optimal Design of Chemical Reactors", Academic Press, Inc., New York, 1961; K. G. Denbigh, "Chemical Reactor Theory", Cap. 5, Cambrigde University Press, Cambridge, 1965; H. Kramers y K. R. Westerterp, "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Cap. VI, Academic Press, Inc., New York, 1963.

afectan la productividad de los materiales finales, y el problema consiste en determinar las condiciones de operación que darán un beneficio máximo.

Se supone que ya se ha seleccionado el tipo de reactor de mayor provecho económico, y la pregunta es entonces, ¿Qué condiciones permitirán la operación más provechosa de este tipo de reactor? En realidad, una optimización completa requeriría la solución simultánea de ambas consideraciones. Supóngase una reacción catalítica altamente exotérmica (tal como la oxidación con aire del naftaleno a anhídrido ftálico) que deberá efectuarse por debajo de una temperatura límite para evitar reacciones secundarias indeseables (oxidación a CO_2 y H_2O). Existen varias posibilidades de tipo de reactor. Se podría usar un lecho fijo adiabático de gran diámetro, añadiendo un exceso de diluyente inerte a la alimentación para absorber el calor de reacción. Esto reduciría el costo inicial del reactor. Por otra parte, podria emplearse un gran número de tubos pequeños paralelos, empacados con gránulos catalíticos y rodeados por un fluido enfriador; en este caso se reduciría la cantidad de diluyente, y la elevación de temperatura estaría limitada a la transferencia de calor al fluido enfriador. Los costos de operación disminuirán, pero el costo inicial sería alto, debido a los cientos de tubos que se requerirían. Otra posibilidad sería la de un lecho fluidificado de gran diámetro, bien con gran cantidad de diluyente en la alimentación y sin tubos de enfriamiento internos, o con poco diluyente, pero con tubos insertados en el lecho a través de los cuales fluiría el medio enfriador. Para decidir entre estos tres tipos, sería necesario proceder a efectuar estudios de optimización y una comparación de los resultados de cada uno. Todo indica que esta clase de estudios de optimización amplios son cada día más provechosos.

Regresemos, sin embargo, al problema de la optimización de la conversión y la selectividad totales. Para empezar, es importante tener en cuenta la relación entre estas dos funciones. Para una sola reacción, la operación óptima corresponde a la productividad máxima del material deseado por unidad de masa de catalizador. Cuando intervienen dos o más reacciones, la situación resulta mas complicada, puesto que en este caso, tanto la conversión como la selectividad, esto es la velocidad de formación de cada producto, juegan un papel importante. Además, esta importancia puede depender de factores ajenos al reactor, específicamente de la dificultad (costo) de separación y recirculación de los componentes de la alimentación que no han reaccionado, y la separación de los productos deseables de los indeseables. Algunas veces no es posible llevar a cabo esta separación.

Considérese como ejemplo el reordenamiento catalítico de la nafta en un lecho fijo con un catalizador de platino. Los procesos de aromatización y cracking que se verifican en la alimentación de nafta (que contiene muchos componentes) conducen a un producto que contiene literalmente cientos de componentes individuales. Por ío general, sólo es posible obtener una medida general de la selectividad, y ésta consiste casi siempre en el número de octano del producto; no se intenta la separación de compuestos específicos.[86] La utilidad económica del reactor depende de la producción total de los compuestos de reordenamiento y de su selectividad (número de oc-

[86] Los cromatógrafos automáticos con grandes mejoras en su capacidad de resolución, han simplificado de manera notable los análisis de mezclas de un gran número de componentes individuales.

tano). A medida que aumenta la temperatura, la conversión total también aumenta, pero el número de octano disminuye (claro está que existen muchas otras condiciones de operación que afectan a estas dos mediciones del funcionamiento). Esto quiere decir que debe calcularse una función de utilidad económica que enfatice apropiadamente la conversión total y el número de octano, para después determinar las condiciones de operación que permitan un máximo de esta función. Un análisis matemático completo, que tome en cuenta todas las reacciones, es imposible -en este caso debido a que no se conocen todas las reacciones y sus cinéticas y no a causa de la magnitud de los cálculos-. En situaciones más simples en las que intervienen pocas variables, los análisis completos no son difíciles. Kramers y Westertep[87] consideran varios casos: por ejemplo, llevar al máximo la velocidad de producción de B en las reacciones $A \rightarrow B \rightarrow C$ en un reactor ideal de tanque con agitación para diversas condiciones de temperatura, y lograr una utilidad máxima en un reactor de flujo tubular en donde se verifican tres reacciones, $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ y $A \rightarrow D$, siendo B el producto deseado. Para casos algo más complejos con un mayor número de variables, se pueden obtener soluciones utilizando computadoras para los cálculos más laboriosos. En éstos se requiere del uso de conceptos matemáticos tales como los que están involucrados en la teoría de optimización de Bellman[88] o en el "método de la disminución más pronunciada''.[89]

En resumen, el requerimiento de una operación comercial económica sugiere la necesidad de más estudios de optimización. Existen procedimientos matemáticos para resolver casi cualquier problema de optimización de reactores. Por consiguiente, las limitaciones no residen tanto en los métodos de optimización, sino en la formulación de la función de utilidad económica, y en un conocimiento completo de los aspectos técnicos del problema de diseño.

PROBLEMAS

13-1. Se planea operar a escala comercial un reactor de lecho fijo para la hidratación de etileno en fase vapor, usando gránulos catalíticos de ácido fosfórico sobre kielselguhr, cuyo diámetro es d_p. Al reactor entran etileno y vapor de agua (15 moles de vapor por mol de etileno) a 150 °C. El calor de la reacción

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

es esencialmente constante: ΔH_R = -22 000 cal/mol g.

La presión del sistema es 40 lb/plg² abs y en estas condiciones, no hay fase líquida presente. Además, la reacción no se verifica en ausencia de catalizador.

[87] H. Kramers y K. R. Westerterp, "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Cap. 6, Academic Press, Inc., New York, 1963.
[88] Véase R. Aris, *Chem. Eng. Sci.*, 13, 18 (1960).
[89] F. Horn y U. Trolten, *Chem. Eng. Techol*, 32, 382 (1960).

Tanto la transferencia externa de masa (del gas global a la superficie del granulo) como la difusión intragranular, pueden afectar al funcionamiento del reactor. La velocidad intrínseca en un centro catalítico es de primer orden con respecto al etileno y también con respecto al vapor de agua. La reacción inversa puede despreciarse.

A. Obtenga una ecuación explícita para la conversión del etileno que sale del reactor, en términos del coeficiente de transferencia de masa, k_m , basado en la superficie externa del gránulo, en el factor de efectividad, η, yen cualesquiera otras cantidades que se necesiten. Suponga que no hay dispersión axial en el flujo tubular, ni gradientes radiales de concentración o velocidad y que las condiciones son isotérmicas. Desprecie la caída de presión en el lecho catalítico.

B. Calcule la conversión de C_2H_4 en el efluente del reactor en las siguientes condiciones:

1. La difusividad efectiva del etileno en los gránulos catalíticos a 150 °C y 40 psia = 1.05 cm^2/s.
2. El diámetro de los gránulos, d_p es de ¼ plg.
3. El coeficiente de transferencia externa de masa, k_m, es igual a 1 .O cm/s.
4. La constante de velocidad intrínseca para la reacción de segundo orden en un centro catalítico, k_2 = 2.13 x 10^5 $cm^6/(s)(mol)(g$ de catalizador).
5. La densidad del granulo catalítico, ρ_p, es igual a 1.5 g/cm^3 de gránulo.
6. La densidad del lecho de gránulos catalíticos, ρ_B, es 1.2 g/(cm^3 de volumen del reactor).
7. Diámetro del reactor, $2R = 6$ plg.
8. Longitud del lecho catalítico = 5 pies.
9. La velocidad total de flujo volumétrico que entra al reactor a 150 °C y 40 psia es Q_F = 9.0 pie^3/s.

13-2. Suponga que es posible operar un reactor para la deshidrogenación del etilbenceno en condiciones aproximadamente isotérmicas. Si la temperatura es de 650 °C prepare la curva de conversión en función de la profundidad del lecho catalítico que se extienda hasta la conversión equilibrio. El catalizador que se empleará es aquél para el cual los datos de velocidad se dieron en el Ej. 13-3. Los datos adicionales son como sigue:

Presión promedio = 1.2 atm
Diámetro del tubo catalítico = 3 pies
Velocidad de alimentación por tubo:
Etilbenceno = 8.0 moles lb/h
Vapor de agua = 225 moles lb/h
Densidad promedio del catalizador empacado = 90 lb/pie^3

Los datos de la constante de equilibrio están dados en el Ej. 13-3.

13-3. En este caso suponga que el reactor del Prob. 13-2 opera adiabaticamente y que la temperatura de entrada es de 650 °C. Si el calor de la reacción es AH = 60 000 Btu/mol lb, compare la conversión en función de la profundidad del lecho con la obtenída en el Prob. 13-2.

13-4. Begley[90] ha reportado datos de temperatura tomados en un lecho formado de gránulos de alúmia de ¼ x ¼ de pulgada empacados en un tubo de 2 plg de diámetro, a través del cual se pasa aire caliente. El tubo está enchaquetado con glicol a ebullición para mantener la pared del tubo aproximadamente a 197 °C. Para una velocidad superficial de masa (promedio) del aire igual a 300 lb/(h)(pie^2), las temperaturas experimentales a varias posiciones radiales y profundidades de lecho son como sigue:

[90] J. W. Begley, tesis de maestría, Universidad de Purdue, Purdue, Ind., febrero, 1951.

Posición radial	Temperatura experimental, °C				
	0.076 pies	0.171 pies	0.225 pies	0.365 pies	0.495 pies
0.0	378.7	354.7	327.8	299.0	279.3
0.1	377.2	353.7	327.0	298.0	278.9
0.2	374.6	349.9	324.1	294.7	277.0
0.3	369.5	343.9	319.7	289.2	273.2
0.4	360.3	336.3	313.8	282.1	267.6
0.5	347.7	327.4	306.4	274.0	260.8
0.6	331.9	316.1	298.2	265.0	252.7
0.7	313.2	300.7	287.9	254.8	243.8
0.8	291.0	282.8	273.1	242.2	234.5
0.9	256.5	257.9	244.2	224.8	224.6

Calcule la conductividad térmica efectiva $(k_e)_r$ en función de la posición radial a partir de estos datos. Desprecie la dispersión axial.

13-5. Se desea representar los datos de perfil de temperaturas del Prob. 13-4 por medio de una constante k_e (a lo largo del diámetro del tubo) y un coeficiente de transferencia de calor en la pared, h_w. Estime los valores de $(k_e)_r$ y h_w que mejor concuerden con los datos de temperatura. Nótese que en la capa límite entre la pared y la región central del lecho, se debe aplicar la siguiente relación:

$$h_w(T_i - T_w) = -(k_e)_r\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_i$$

donde $(k_e)_r$ = constante para la región central del lecho

T_i = temperatura en la interfase entre la película límite y la región central

$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_i$ = gradiente en la región central en la interfase entre la región central y la película de la pared

13-6. La velocidad de hidrogenación catalítica de dióxido de carbono para producir metano *[Znd. Eng. Chem., 47,* 140 **(1955)]** es:

$$\text{Velocidad} = \frac{k p_{CO_2} p_{H_2}^4}{[1 + K_1 p_{H_2} + K_2 p_{CO_2}]^5}$$

donde p_{CO_2} y p_{H_2} son presiones parciales en atmósferas.

A una presión total de 30 atm y 314 °C, los valores de las constantes son:

k = 7.0 mol kg de CH_4/(kg catalizador)(h)(atm)$^{-5}$
$K_1 = 1.73\ (\text{atm})^{-1}$
$K_2 = 0.30\ (\text{atm})^{-1}$

A. Para un reactor catalítico de lecho fijo y de flujo tubular isotérmico, con una velocidad de alimentación de 100 mol kg/h de CO_2 y una velocidad estequiométrica de hidrógeno, calcule la masa de catalizador que se requiere para un 20% de conversión del dióxido de carbono. Suponga que no hay resistencias difusionales o térmicas (esto es, la velocidad total está dada por la ecuación dada) y que la dispersión axial en el reactor es despreciable.

B. Repita la parte A despreciando el cambio del numero total de moles causado por la reacción.

13-7. En el proceso alemán para obtener anhídrido ftálico,[91] el naftaleno se pasa sobre un catalizador de pentóxido de vanadio (sobre gel de sílice) a una temperatura aproximada de 350 °C. El análisis de los datos disponibles indica que la velocidad de la reacción (moles libra de naftaleno transformado a anhídrido ftálico por hora por libra de catalizador) puede expresarse empíricamente por medio de la expresión

$$r = 305 \times 10^5 p^{0.38} e^{-28{,}000/R_g T}$$

dondep = presión parcial del naftaleno en atmósferas y Testa en grados Kelvin. Los reactantes consisten de 0.10 moles % de vapor de naftaleno y 99.9% de aire. Aun cuando habrá algo de oxidación completa a dióxido de carbono y vapor de agua, será satisfactorio suponer que la única reacción es la que sigue (siempre que la temperatura no pase de 400 °C):

$$C_{10}H_8 + 4.5O_2 \rightarrow C_8H_4O_3 + 2H_2O + 2CO_2$$

El calor de la reacción es AH = -6300 Btu/lb de naftaleno, pero se empleara un valor de -7300 Btu/lb para tomar en cuenta el aumento de la temperatura debido a la pequeña cantidad de oxidación completa. Las propiedades de la mezcla reaccionante pueden tomarse como equivalentes a las del aire.

El reactor se diseñará para operar a una conversión de 80% y una producción de 6000 lb/día de anhídrido ftálico. Será del tipo de tubos múltiples (ilustrado en la Fig. 13-1), con circulación de sal para la transferencia de calor a través de la chaqueta. La temperatura de los reactantes de entrada se elevará a 340 °C por precalentamiento, y la circulación de sal mantendrá el interior de las paredes de los tubos a 340 "C.

Determine las curvas de temperatura en función de la profundidad del lecho catalítico, usando tubos'de tres diferentes diámetros, 1.0, 2.0 y 3.0 plg de DI, y calcule qué longitud deberán tener los tubos para no sobrepasar la temperatura máxima permisible de 400 °C. El catalizador consistirá de cilindros he 0.2 x 0.2 plg y la densidad del lecho empacado se tomará como de 50 lb/pie^3 para todos los tamaños del tubo.[92] La velocidad superficial de masa de los gases a través de cada tubo será de 400 lb/(h)(pie^2 de área de tubo). Use el procedimiento de diseño unidimensional.

13-8. Para comparar diferentes lotes de catalizadores en operaciones de cracking de lecho fijo, se desea desarrollar una expresión de la actividad catalítica numérica comparando cada lote con un "catalizador patrón", para el cual se conoce la curva de x en función de W/F. Si la actividad del lote se define como la velocidad de reacción de este lote dividida por la velocidad del catalizador patrón en las mismas condiciones, ¿cuál de los dos siguientes procedimientos será el que dé la medida efectiva de la actividad catalítica?

(*a*) Se determina con las curvas los valores de W/F requeridos para obtener la misma conversión x, y llamando actividad a la relación:

$$\frac{(W/F)_{patrón}}{(W/F)_{real}}$$

[91] *Reportes FIA T 984 y 649; Reportes BIOS 1597,957, 753 y 666; Reportes CIOS XX VIII 29 y XXVII* 80 y 89.

[92] Esto representa una aproximación, puesto que la densidad promedio depende un poco del tamaño del tubo, especialmente en los de diámetro pequeño.

(b) Por medio de las curvas, se determina el valor de x para la misma reacción *W/F*, designando como actividad a la relación

$$\frac{x_{real}}{x_{patrón}}$$

Trace la curva de x en función de *W/F* para un catalizador patrón y otra para un catalizador con una actividad inferior a la unidad.

13-9.[93] Se desea diseñar un reactor para producir estireno por la deshidrogenación catalítica en fase de vapor del etilbenceno. La reacción es endotérmica, por lo que la operación debe efectuarse a temperaturas elevadas para obtener conversiones razonables. La capacidad de la planta debe ser de 20 ton de estireno crudo por día (estireno, benceno y tolueno). Determine el volumen del catalizador y el número de tubos en el reactor mediante el método unidimensional. Suponga que serán necesarios dos reactores para obtener una producción continua de 20 ton/día; un reactor se mantiene en operación mientras se regenera el catalizador de la otra unidad. Determine también la composición del estireno crudo producido en los reactores.

Con el catalizador propuesto para esta planta, puede haber tres reacciones significativas y son las siguientes:

$$C_6H_5C_2H_5 \overset{k_1}{\rightleftharpoons} C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2$$

$$C_6H_5C_2H_5 \overset{k_2}{\rightleftharpoons} C_6H_6 + C_2H_4$$

$$H_2 + C_6H_5C_2H_5 \overset{k_3}{\rightleftharpoons} C_6H_5CH_3 + CH_4$$

El mecanismo de cada una de las reacciones obedece la estequiometría indicada por las ecuaciones químicas, como si fueran homogéneas y no interviniera el catalizador. Las constantes para la reacción directa, determinadas por Wenner y Dybdal son

$$\log k_1 = \frac{-11{,}370}{4.575T} + 0.883$$

$$\log k_2 = \frac{-50{,}800}{4.575T} + 9.13$$

$$\log k_3 = \frac{-21{,}800}{4.575T} + 2.78$$

donde T = K

k_1 = moles lb de estireno producido/(h)(atm)(lb de catalizador)
k_2 = moles lb de benceno producido/(h)(atm)(lb de catalizador)
k_3 = moles lb de tolueno producido/(h)(atm)^2(lb de catalizador)

Las constantes totales de equilibrio para las tres reacciones son como sigue:

t, °C	K_1	K_2	K_3
400	1.7×10^{-3}	2.7×10^{-2}	5.6×10^{4}
500	2.5×10^{-2}	3.1×10^{-1}	1.4×10^{4}
600	2.3×10^{-1}	2.0	4.4×10^{3}
700	1.4	8.0	1.8 x 10”

[93] De un ejemplo sugerido por R. R. Wenner y F. C. Dybdal, *Chem. Eng. Progr., 44, 275* (1948).

El reactor se calentará con gas de combustión que pasara a una velocidad de 6520 lb/(h)(tubo) a contracorriente (por fuera de los tubos) de la mezcla reaccionante que está dentro de los tubos. El gas de combustión deja el reactor a una temperatura de 1600 °F. La corriente reactante que entrará al reactor será exclusivamente etilbenceno. Los tubos del reactor son de 4.03 plg de DI, 4.50 plg de DE y 15 pies de largo. La alimentación, de 425 Ib de etilbenceno/(h)(tubo), entra a los tubos a una temperatura de 550 °C y una presión de 44 psia; sale del reactor a una presión de 29 psia. El coeficiente de transferencia de calor entre la mezcla reaccionante y el gas de combustión es 9.0 Btu/(h)(pie²)(°F)(en base al área exterior y ρ_B = 61 lb/pie³.

Los datos termodinámicos son como sigue:

Calor específico promedio de la mezcla reaccionante = 0.63 Btu/(lb)(°F)
Calor específico promedio del gas de combustión = 0.28 Btu/(lb)(°F)
Calor promedio de la reacción 1, ΔH_1 = 53 600 Btu/(mol lb)
Calor promedio de la reacción 2, AH.. = 43 900 Btu/(mol lb)
Calor promedio de la reacción 3, ΔH_3 = -27 700 Btu/(mol lb)

Para simplificar los cálculos suponga que la caída de presión es directamente proporcional a la longitud del tubo catalítico. Señale la posibilidad de error en esta suposición y diga cómo se puede mejorar.

13-10. Se desea diseñar una planta piloto para la hidrogenación de nitrobenceno empleando los datos de velocidad de Wilson (véase el Ej. 13-5). El reactor consistira de tubos de 1 plg de DI empacados con el catalizador. La alimentación, formada por 2.0 moles % de nitrobenceno y 98% de hidrógeno, entrara a 150 °C y a una velocidad 0.25 moles lb/h. Para reducir las variaciones de temperatura, la de la pared del tubo se mantendra a 150 °C mediante un baño de temperatura constante. El coeficiente de transferencia de calor entre la mezcla reaccionante y la pared puede tomarse como 20 Btu/(h)(pie²)(°F).

Determine la temperatura y conversión como función de la profundidad del lecho catalítico cubriendo un intervalo de conversión de 0 a 90%. Transforme la ecuación de velocidad del Ej. 13-4 a una forma en la que r_P se exprese en moles libras de nitrobenceno que reacciona por hora por libra de catalizador, tomando la fracción vacía o porosidad igual a 0.424 y la densidad aparente del catalizador como de 60 lb/pie³. El calor de la reacción es un valor constante de -274 000 Btu/(lb mol). Puede suponerse que las propiedades de la mezcla reaccionante son las mismas que para el hidrógeno.

13-11. Usando el modelo bidimensional calcule las conversiones para profundidades de lecho hasta de 0.3 pie en la oxidación del dióxido de azufre en condiciones similares a las descritas en los Ejs. 13-6 y 13-7. Se aplican las mismas condiciones del reactor, excepto para la velocidad superficial de masa, que en el presente caso es de 147 lb/(h)(pie²) y el perfil de temperaturas a la entrada del reactor que es como sigue:

t, °C	352.0	397.5	400.4	401.5	401.2	397.4	361.2	197.0
Posición radial	0.797	0.534	0.248	0.023	0.233	0.414	0.819	1.00

Para propósitos de comparación, las conversiones experimentales son:

Profundidad del lecho catalítico, plg	0	0.531	0.875	1.76	4.23	5.68
% SO, convertido	0	26.9	30.7	37.8	41.2	42.1

13-12. Se prepara un catalizador monolítico para el sistema de escape de gases de un automóvil, usando un soporte metálico de alta conductividad térmica. Suponga que la temperatura T_s del catalizador es constante en todo el reactor. El aire de entrada tiene una concentración de contaminantes C, y una temperatura T,. Usando la nomenclatura de la Sec. 13-8, obtenga las ecuaciones para la conversión y la temperatura del aire que sale del reactor. Suponga que la velocidad de oxidación es de primer orden (e irreversible) con respecto a la concentración de contaminantes y que hay un gran exceso de oxígeno. De esta manera, r = $A[\exp(-E/RT_s)]C_s$, donde C_s es la concentración de contaminantes en el aire en la superficie catalítica. Desprecie las pérdidas de calor en el reactor.

Obtenga también una ecuación para la temperatura superficial constante.

13-13. Se ha sugerido un lecho catalítico fluidificado para la oxidación de etileno a óxido de etileno. Las condiciones de operación serán 280 °C y 1 atm de presión. El gas de alimentación, cuya composición es C_2H_4 = 8%, O_2 = 19% y N_2 = 73%, tiene una velocidad superficial en el reactor de 2 pie/s a 280 "C.

Con el catalizador de plata del que se dispone, la velocidad de la reacción intrínseca, en mol g de óxido de etileno/(s)(g de catalizador), está dada por

$$r = 5.0C_{C_2H_4}$$

Las reacciones competitivas que se verifican son:

$$C_2H_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_4O$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

La selectividad del óxido de etileno con respecto al dióxido de carbono es independiente de la conversión e igual a 1.5.

A. Calcule la conversión en función de la altura del reactor usando el modelo de gas burbujeante. Desprecie la concentración del catalizador en las burbujas, suponga que la fase densa es un lote fluido bien mezclado y que las burbujas se elevan con flujo tapón. Otras propiedades del lecho fluidificado son:

Densidad de las partículas catalíticas en la fase densa = 0.04 g/cm^3
Coeficiente de transferencia de masa, de la burbuja a la fase densa, $k_m a_v$ = 0.30 s^{-1}
Fracción de volumen ocupada por las burbujas de gas, $1 - \epsilon_d$ = 0.10

B. Con propósitos comparativos, calcule la conversión en un reactor de flujo tapón y en un reactor de tanque con agitación para el mismo tiempo de residencia de la fase de burbujas.

13-14. Una reacción gaseosa irreversible de primer orden $A \rightarrow B$ se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidificado en condiciones tales que la constante de velocidad es k_1 = 0.076 $pie^3/(s)(lb$ de catalizador). La velocidad superficial es 1.0 pie/s y la densidad global del catalizador en el lecho es 5.25 lb/pie^3. En este caso, supóngase que todo el lecho tiene una densidad de partícula uniforme ("fase única" en vez del concepto de gas burbujeante) y que las condiciones de mezclado corresponden a un flujo tapón modificado por dispersión axial. El grado de dispersión puede evaluarse con la ecuación de Gilliland y Mason,[94]

$$\frac{u}{D_L} = 2.6\left(\frac{1}{u}\right)^{0.61}$$

[94] E. R. Gilliland y E. A. Mason, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1191 (1949).

donde u es la velocidad superficial, en pies por squndo, y D_L es la difusividad axial, en pies cuadrados por segundo.

¿Cuál será la conversión en el **efluente** de un reactor con una longitud de lecho **catalítico** de 5.0 pies? ¿Cuál sería la conversión si se supusiera un comportamiento de flujo tapón?

13-15. La reacción gaseosa $A \rightarrow B$ es de primer orden y se lleva a efecto en un lecho **fluidificado** a 500 °F y 2 atm de presión. A esta temperatura, k_1 = 0.05 pies³/(s)(lb de catalizador). La densidad aparente del catalizador en el lecho es de 3 lb/pie³ a una velocidad de masa superficial de 0.15 lb/(s)(pie²). Si la altura del lecho es de 10 pies, ¿Cuál será la conversión de salida? El peso molecular del componente A es 44.

13-16. Repita el Prob. 13-15 para el caso de una reacción reversible en la cual la constante de equilibrio es igual a 0.6. Compare los resultados obtenidos con el flujo tapón de gas a través del lecho y use el modelo de dispersión axial (con D_L dada para la correlación que se sugiere en el Prob. 13-14).

13-17. La reacción $2A \rightarrow B$ está siendo estudiada en un reactor fluidificado a presión atmosférica y 200 °F. Parece ser que la velocidad total de la reacción puede representarse por una ecuación irreversible de segundo orden

$$\mathbf{r}_p = k_2 p_A^2$$

en donde k_2 = moles lb/(s)(atm)²(lb de catalizador). Suponga que es aplicable la "fase única" descrita en el modelo del Prob. 13-14. A la temperatura de operación, k_2 es igual a 4.0 x 10^{-6}. La velocidad lineal en el reactor es de 1 pie/s y la densidad aparente del catalizador **fluidificado** es de 4.0 lb/pie³. (*a*) Calcule la conversión para A, despreciando la difusión longitudinal para alturas de lecho de 5, 10 y 15 pies. (*b*) Corrija para los efectos de difusión longitudinal, empleando los datos de difusividad del Prob. 13-14.

13-18. En el reactor de suspensión del Ej. 13-10, se usó un promedio **aritmético** de la concentración de oxigeno en las burbujas de gas. De. esta manera, la velocidad de reacción es constante en todo el reactor. Para **evaluar** el error introducido por esta suposición, calcule el volumen de líquido libre de burbujas que se requiere al tomar en cuenta los cambios de concentración de oxigeno.

13-19. **A.** Reconsidere el Ej. 13-10 para un tamafío de partículas de carbón d_p = 0.542 mm; la concentración de masa, m_s, de las partículas, será la misma, 0.070 g/(cm³ de agua), y el **tamaño** de las burbujas de gas permanece invariable, por lo que k_L es 0.08 cm/s. El factor de efectividad para las partículas de 0.542 es 0.098 (nótese que, para las **partículas** de 0.03 mm del Ej. 13-10, η = 0.86). ¿Qué volumen de agua se requiere? Todas las demás condiciones del problema corresponden a las del Ej. 13-10.

B. Si m_s se redujera a 0.03 g/(cm³ de agua) y el volumen del reactor fuera el que se determinó en la parte **A**, ¿cuál sería la conversión de SO, en H_2SO_4?

13-20. Se usa un reactor de suspensión continuo a escala de laboratorio para estudiar la polimerización de etileno. La suspensión de catalizador en ciclohexano se alimenta al reactor a una velocidad de 10^3 cm³/min y el volumen del líquido en el recipiente es 10^4 cm³. Por el fondo del recipiente se burbujea etileno gaseoso puro a una velocidad de 10^5 cm³/min, que se dispersa en burbujas de distribución uniforme en toda la suspensión.

En las condiciones de operación, los valores de los coeficientes de transporte son

$$k_L = 0.07 \text{ cm/s}$$

$$k_c = 0.03 \text{ cm/s}$$

La concentración de las partículas catalíticas es 0.10 g/cm^3 de partículas de 0.10 mm (densidad de las partículas ρ_p = 1 .O g/cm^3). Las burbujas serán de unos 3 mm de diámetro y el volumen de las mismas por unidad de volumen de líquido sera 0.09.

Aunque la cinética es compleja, suponga que la velocidad de desaparición de etileno está controlada por la reacción de primer orden

$$r_{C_2H_4} = k a_c (C_L) \qquad \text{mol } C_2H_4/(s)(cm^3 \text{ de líquido})$$
$$k = 0.01 \text{ cm/s}$$

El factor de efectividad para las partículas catalíticas es unitario. La constante de la ley de Henry para el etileno es 5 [mol/(cm^3 de gas)]/[mol/(cm^3 de líquido)].

Calcule la velocidad de producción de polímero en términos de moles de etileno que reacciona por segundo. La suspensión de entrada de ciclohexano y catalizador no contiene etileno o polímero disueltos.

13-21. En el Ej. 13-9, la concentración de catalizador era tan alta que la velocidad de hidrogenación se determinó exclusivamente por medio de la velocidad de transferencia de masa del hidrógeno de la burbuja de gas al líquido. Reconsidere este ejemplo tomando en cuenta el efecto de la transferencia de masa liquido-partícula. Para el tamaño de partículas catalíticas de 0.5 mm y para las condiciones de agitación, la Fig. 10-10 da un valor de k_c = 0.02 cm/s. La densidad de las partículas es ρ_p = 0.9 cm^3/s. ¿Cuál sera la concentración mínima (m_s) de partículas en la suspensión que deberá existir para que la transferencia de masa líquido-partícula no modifique la velocidad total de hidrogenación en más de un 5%?

13-22. Reconsidere el Ej. 13-12 para una alimentación de gas de 50% de H_2 y 50% de N_2. Desprecie la solubílidad del nitrógeno en el líquido. Nótese que en este caso se requiere el balance de masa del hidrógeno en la fase gaseosa.

A. Obtenga una ecuación para la extracción fraccionaria de tiofeno en función de la profundidad del lecho catalítico.

B. Calcule la profundidad de lecho que se requiere para una extracción de 75% de tiofeno. La velocidad superficial del gas es 20 cm/s (a 200 °C y 40 atm).

13-23. Se está investigando la eliminación de SO_2 del aire en un reactor de laboratorio de lecho percolador como el descrito en el Ej. 13-13. Usando los resultados de dicho ejemplo y los siguientes datos, calcule la extracción fraccionaria de SO_2 del aire por medio de la reacción:

$(H)_{O_2}$ = 5.0 mol g/(cm^3 de gas) /(mol g/(cm^3 de líquido)
Velocidad de flujo del líquido = 1.0 cm^3/s
Velocidad del flujo del gas = 1.0 cm^3/s
$(k_c a_c)$ = 0.20 s^{-1}
$(K_L a_g)$ = 0.02 s^{-1}
Constante de velocidad de la reacción intrínseca, k = 0.2 $cm^3/(g)(s)$
Factor de efectividad de las partículas catalíticas = 0.5
Densidad del lecho catalítico, ρ_B = 1.0 g/cm^3
Area de sección transversal del volumen vacío = 5.0 cm^2

13-24. Se desea diseñar un reactor de laboratorio de lecho percolador para la oxidación catalítica de soluciones acuosas diluidas de ácido acético usando aire. Se usará un catalizador comercial de óxido de hierro, para el que la velocidad de la reacción intrínseca está dada por la Ec. (A) del Ej. 10.10. Las condiciones de operación serán 67 atm y 252 °C. El reactor de 2.54 cm de DI se empacar8 con partículas catalíticas de 0.0541 cm. Las velocidades de flujo de líquido y gas son 0.66 cm^3/s y 3.5 cm^3/s, medidas a la temperatura y presión del reactor. El factor de efectividad para estas partículas catalíticas es unitario. La densidad, ρ_B, de las

partículas en el lecho es 1.17 g/cm^3 y la densidad de las propias partículas es 2.05 g/cm^3. El oxígeno es ligeramente soluble, por lo que constituye el reactante limitante en la oxidación:

$$CH_3COOH(ac) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(ac) + 2H_2O$$

La constante de la ley de Henry para el oxígeno es 2.78 [(mol g/(cm^3 de gas)]/[(mol g)/(cm^3 de líquido)] cuando la concentración en el gas se reporta en términos de un volumen medido a 252 °C y 5.5 atm. Los coeficientes de transferencia de masa corresponden a los del Ej. 10-9:

$$(K_L a_g)_{O_2} = (k_L a_g)_{O_2} = 0.024\ s^{-1}$$

$$(k_c a_c)_{O_2} = 2.2\ s^{-1}$$

$$(k_c a_c)_{HA} = 1.5\ s^{-1}$$

donde HA designa al ácido acético.

Las concentraciones de alimentación en el líquido son 2.40 x 10^{-7} mol g/cm^3 de oxígeno y 33.7 x 10^{-7} mol g/cm^3 (aproximadamente 200 ppm) de ácido acético. La alimentación gaseosa está saturada con vapor de agua a 252 °C (p_{H_2O} = 40.8 atm), por lo que su presión parcial de oxígeno es (67 – 40.8)0.21 = 5.5 atm. Calcule la conversión de ácido acético en función de la profundidad del lecho catalítico. Suponga un flujo tapón de líquido.

Se requiere una resolución numérica de las ecuaciones de conservación de masa y las condiciones límite. Estas expresiones son similares a las Ecs. (13-64) a (13-68) y (13-61) a (13-63), excepto que la velocidad intrínseca no es de segundo orden.



14

REACCIONES FLUIDO-SOLIDO NO CATALITICAS

Existe una clase importante de reacciones fluido-solido en las que el sólido es un reactante y no un catalizador. Algunos ejemplos son[1]

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$ horno de cal

$$Fe_2O_3(s) + 3C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2Fe(s) + CO_2(g) + 2CO(g)$$ alto horno

$$ZnS(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s) + SO_2(g)$$ tostación de minerales

$$CaCO_3(aq) + 2NaR(s) \rightarrow Na_2CO_3(aq) + CaR_2(s)$$ reacción de intercambio iónico

$$2C(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + CO(g)$$ regeneración de catalizador, combustión de carbón, etc.

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$$ gasificación de la hulla

En los cuatro primeros casos se forman productos solidos, por lo que las partículas originales se reemplazan por otra fase sólida al verificarse la reacción. En la quinta y sexta reacciones, la fase sólida desaparece (excepto por la pequeña cantidad de cenizas que se forman). Puesto que la cantidad de superficie reactante y su disponibilidad (en los cuatro primeros casos) cambian con el grado de reacción, la velocidad total también varía con el tiempo. El cálcub del funcionamiento de un reactor para reacciones no catalíticas heterogéneas, implica una combinación de procesos de transporte y cinéticas intrínsecas, con la complicación adicional de que las propiedades del reactante sólido varían durante el curso de la reacción. Nuestro enfoque del diseño en este capítulo es el mismo que para las reacciones catalíticas (Cap. 13). Primero se discuten los métodos para predecir la velocidad total (Secs. 14-2 y 14-3). Después se consideran los modelos para describir el funcionamiento de la totalidad del reactor (Secs. 14-4 a 14-6). La velocidad total es la velocidad expresada en términos de

[1] Para un resumen más completo véase J. Szekely, J. W. Evans y Hong Yong Sohn "Gas-Solid Reactions", Academic Press, New York, 1976; C. Y. Wen, *Ind. Eng. Chem.*, 60, 34 (1968).

las propiedades del fluido global. Estas velocidades pueden obtenerse analizando el comportamiento de una *soia* partícula rodeada por el fluido. En la Sec. 14-3 se aplica este principio de una sola partícula. Este método resulta especialmente apropiado para las reacciones no catalíticas, pues en muchas unidades comerciales, las partículas se mueven en forma individual y continuan a través del reactor (por ejemplo, hornos de cal, altos hornos, gasificadores de hulla, etc.).

14-1 Conceptos de diseño

Los problemas de diseño de reactores para reacciones no catalíticas fluido-sólido, son similares a los considerados en el Cap. 13. La característica especial del caso no catalítico es que la velocidad de reacción es una función del tiempo. Si las partículas tienen un flujo continuo, el reactor puede operar en estado estable. De esta manera, un modelo apropiado para el reactor total, puede tomar en cuenta la naturaleza del flujo de las fases sólida y fluida. Si las partículas permanecen en el reactor, tal como sucede en un lecho fluidificado por lotes o en un lecho fijo con un flujo continuo de fluido, la operación de estado estable resulta imposible. La velocidad total varía con el tiempo de reacción y con la posición en el reactor. Un ejemplo de este tipo de proceso es la regeneración de catalizadores desactivados en un reactor de lecho fijo.

Los modelos usados para representar el flujo continuo de partículas y fluido pueden ser de varias formas. Para las reacciones que forman un producto sólido, se pueden usar reactores de "línea de transferencia" (véase la Sec. 13-11). Para un tratamiento aproximado de este tipo, se supone que tanto las partículas como el fluido se desplazan por el reactor con flujo tapón. En los modelos más exactos, se pueden tomar en cuenta las desviaciones de flujo tapón en el fluido, usando un término de dispersión en la ecuación de conservación de la masa. Las desviaciones del flujo tapón para las partículas pueden tratarse en términos de la función de distribución de tiempos de residencia. Esta distribución es muy probable cuando las partículas de la alimentación no tienen todas el mismo tamaño. El concepto de tiempos de residencia es muy útil para reactores fluido-sólido no catalíticos, pues el flujo está completamente segregado. Es decir, las partículas sólidas no forman coealescencias. La conversión del reactante sólido puede evaluarse con el método descrito en la Sec. 6-8 [Ec. (6-41)]. Para usar este método, es necesario determinar la distribución de los tiempos de residencia en las condiciones reales de operación. Ademas, también se tiene que establecer la relación de la conversión en función del tiempo para una sola partícula. Estas relaciones pueden calcularse a base de la velocidad global, tal como se ilustra en la Sec. 14-3.

En algunas aplicaciones hay un gran exceso de reactante en el fluido, o bien el fluido esta bien mezclado, en cuyos casos, la concentración del reactante fluido es la misma en todo el reactor. Entonces, no es pertinente usar un modelo para el flujo de la fase fluida. Todo lo que se necesita es obtener la conversión promedio del reactante sólido, es la relación tiempo-conversión y la distribución del tiempo de residencia de las particulas.

Cuando las particulas están en un lecho fijo, se pueden aplicar los modelos desarrollados en el Cap. 13. De manera similar, para lechos fluidificados operando por lotes, se pueden usar los modelos discutidos en la Sec. 13-10. Sin embargo, en ambos

casos, la velocidad total y el comportamiento del reactor como unidad, son funciones del tiempo en la corriente.

Algunos de estos conceptos se desarrollan y se aplican en las Secs. 14-4 a 14-6.

COMPORTAMIENTO DE UNA SOLA PARTICULA

14-2 Cinética y transferencia de masa

Cuando un componente de un fluido reacciona con un sólido, la secuencia de etapas es similar a la de las reacciones fluido-sólido de tipo catalítico. La reacción en un centro activo del sólido debe verificarse por adsorción del fluido reaccionante en dicho centro, seguida de una reacción superficial en la que participa la molécula adsorbida. Para que la molécula del fluido llegue al centro activo, es necesario primero que se transporte a la superficie externa y después se difunda en la partícula hasta alcanzar un centro activo. Por consiguiente, para una reacción ***irreversible,*** la velocidad total esta determinada por las cuatro siguientes etapas:

1. Transferencia de masa del fluido global a la superficie externa de la partícula
2. Difusión intragranular en la partícula
3. Adsorción en un centro activo del reactante sólido
4. Reacción intrínseca en el centro activo

La combinación de las etapas 3 y 4 proporciona la velocidad en términos de la concentración de reactante en el fluido en el centro activo interno. En el Cap. 9 se consideraron varios métodos para formular las velocidades de reacciones catalíticas y algunas de estas mismas consideraciones son aplicables a las reacciones no catalíticas. Por tanto, no nos entretendremos con el mecanismo detallado en las etapas en el centro activo. Nótese no obstante que, al escribir la **Ec. (9-1)** [o la **(7-13)]**, se supuso que la velocidad de adsorción del reactante fluido era proporcional a la concentración, $\bar{C}_m - \bar{C}$, de los centros desocupados. Esta es la misma suposición que se hará en este capítulo y, ademas, se supone también que el número de centros es proporcional al área superficial del reactante sólido.

Uno de los parámetros importantes en la formulación de una velocidad de reacción para una sola partícula, es la forma en que están distribuidos los centros activos y las áreas superficiales para la adsorción. La porosidad de la partícula sin reaccionar tiene un efecto importante sobre este parametro. Se han propuesto[2] varios modelos. Considérese una forma general de reacción entre el gas A y un reactante sólido B, que forman un producto sólido (F):

$$A(g) + bB(s) \rightarrow E(g) + F(s)$$

El efecto de la porosidad de la partícula se evidencia al considerar tres casos:

---

[2] En C. Y. Wen, *Ind. Eng. Chem.*, 60, 34 **(1968)**, se presenta una **discusión detallada** de los diversos modelos propuestos.

Núcleo menguante. Si el reactante ***B*** no es poroso, la reacción se verificará en la superficie externa. Esta superficie se reduce al transcurrir la reacción (y el tiempo), tal como se muestra en la Fig. 14-la. A medida que se verifica la reacción, se va formando una capa de producto ***F*** alrededor del núcleo de reactante que no ha reaccionado. Una partícula porosa también puede comportarse en esta forma si la resistencia a la reacción es mucho menor que la resistencia a la difusión del reactante fluido en los poros de la partícula. El factor mas importante en este modelo es que la reacción siempre se verifica en una superficie límite; esto es, en la interfase entre el núcleo sin reaccionar y el producto sólido que lo rodea.

Reactante altamente poroso. (No hay resistencia a la difusión en los poros). Supóngase que el reactante sólido es tan poroso que el reactante fluido puede llegar a

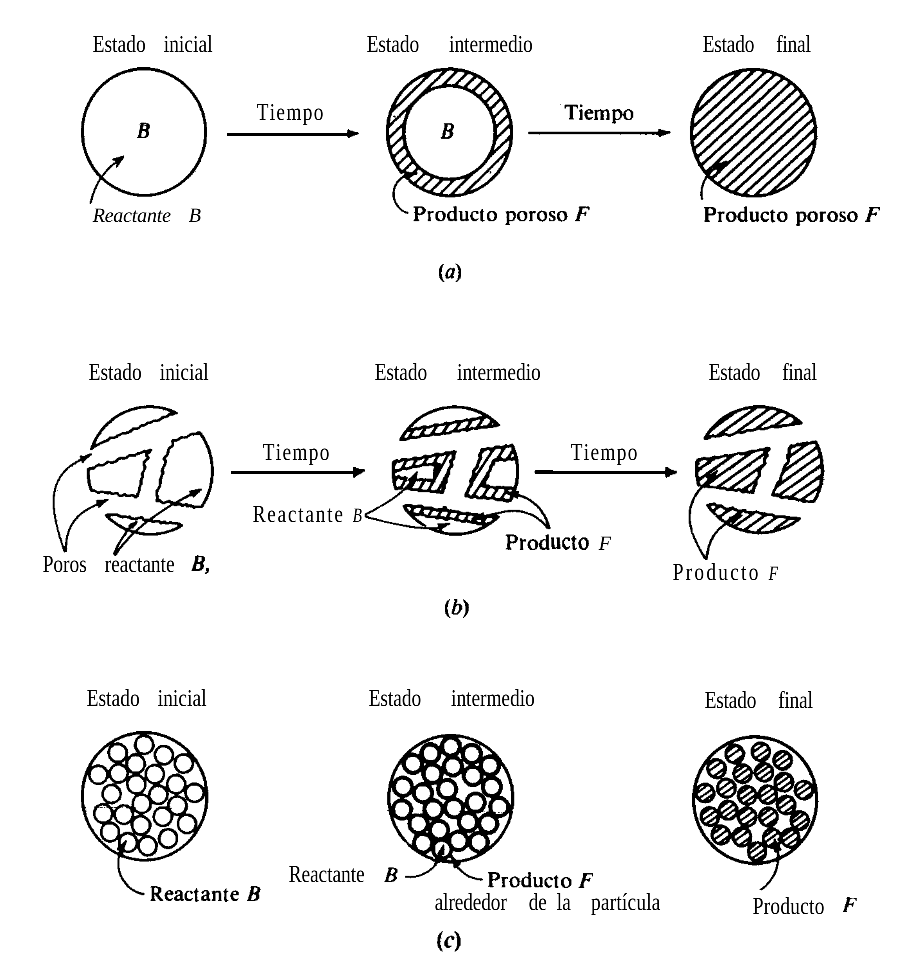


Fig. **14-1** Modelos para reacciones no **catalíticas** gas-sólido del tipo A(g) + $bB(s) \rightarrow E(g)$ + F(s): (a) núcleo menguante, (b) reactante altamente poroso, (c) gránulo reactante poroso formado por partículas no porosas.

todas las zonas del sólido sin que exista una resistencia a la difusión, tal como se muestra en la Fig. 14-lb. En este caso, la velocidad por partícula variará a medida que la superficie del reactante sólido cambie con el tiempo y se acumule una capa de producto sólido. El factor importante es que la concentración de reactante en la fase fluida es igual en cualquier posición dentro de la partícula.

Reactante poroso. (Resistencia ***intermedia*** a la difusión en los poros). Un ejemplo de este caso sería un reactante sólido formado por compactación de partículas no porosas formando un gránulo poroso, tal como se muestra en la Fig. **14-1*c*.** Se supone que los poros que rodean a las partículas son suficientemente pequeños como para que la concentración del reactante fluido disminuya en forma significativa hacia el centro del gránulo.

Los tres modelos se han usado como base para integrar ecuaciones de velocidad. La selección del mas apropiado depende de la forma inicial del reactante sólido y de los cambios que se verifican durante la reacción. Sin embargo, en el resto del capítulo usaremos el modelo de núcleo menguante. Se presta a un tratamiento cuantitativo y representa bastante bien muchos sistemas reales.

El caso de la porosidad intermedia es más realista. Se ha desarrollado en detalle con el nombre de modelo de grano[3] y también se describe como modelo de gránulo de partículas.' Sin embargo, las soluciones para las conversiones son más complicadas pues es necesario resolver ecuaciones de conservación tanto para las partículas como para el gránulo (Fig. **14-1*c*).** Con este modelo se han estudiado tanto los comportamientos isotérmicos como los no isotérmicos.[4]

Nuestro siguiente objetivo consiste en derivar las ecuaciones para la velocidad total en función del tiempo y de la concentración del fluido reaccionante. Esto se hace en la siguiente sección, pero primero es provechoso considerar brevemente cómo se pueden medir velocidades de reacción en el laboratorio. Uno de los métodos consiste en registrar el peso de una o más partículas en función del tiempo. La Fig. 14-2 muestra el aparato usado[5] para estudiar la reacción

$$UO_2(s) + 4HF(g) \rightarrow 2H_2O(g) + UF_4(s)$$

La tableta de UO_2 (con un diámetro inicial de 2 cm) se pesa a diversos tiempos por medio de una balanza unida al alambre que sostiene a dicha tableta. A partir del cambio de peso, se puede calcular la conversión de UO_2 a UF_4 en base a la estequiometría de la reacción. El agitador se hace girar alrededor de la tableta suspendida, para obtener una composición gaseosa uniforme (funcionamiento de tanque con agitación ideal). Los datos de conversión-tiempo que resultan representan la integración de la ecuación de velocidad total desde el inicio del experimento (t = 0). Para obtener una ecuación de velocidad adecuada se integran varias probabilidades que se comparan con los datos experimentales. Por otra parte, se puede diferenciar la curva

---

[3] J. Szekely, J. W. Evans y H. Y. Sohn, op. cit.

[4] A. Calvelo y J. M. Smith, Proceedings of CHEMECA '70, Presentación 3.1, Butterworths (Australia) August, 1971.

[5] E. C. Costa y J. M. Smith, *AIChE J.*, 17, 947 (1971).

de conversión en función del tiempo, para determinar la velocidad en cualquier momento. Para este sistema, la tableta de UO_2 es prácticamente no porosa, lo que corresponde a la Fig. 14-1*a*. La etapa controladora en la velocidad total varía con el tiempo. Con tiempos cortos, el espesor de la capa de UF,(s) es bajo, por lo que los procesos intrínsecos en el centro activo (etapas 3 y 4 de la lista) determinan la velocidad total. Con tiempos prolongados, la capa de producto será relativamente gruesa y es muy posible que la etapa controladora sea la 2. Ajustando adecuadamente la velocidad del agitador, se puede lograr que la resistencia externa al transporte de masa (etapa 1) sea insignificante. A pesar de la estequiometría de esta reacción, se ha encontrado[6] que es de primer orden con respecto a la concentración de HF(g). Es posible que la velocidad superficial esté determinada por la adsorción de HF (etapa 4 de la lista).

Se pueden obtener datos más completos midiendo la composición del gas efluente. Esto permite escribir un balance de masa que comprueba la precisión de los datos. Esto es bastante difícil cuando se frata de un solo gránulo o tableta, o una masa pequeña de partículas, pues la cantidad de productos gaseosos puede ser insuficiente para lograr una medición precisa. El aparato de la Fig. 14-2 es una forma particular de equipo de análisis termogravimétrico (ATG). Estos equipos pueden obtenerse en forma de una unidad completa y se han usado para estudios cinéticos de reacciones no catalíticas de sólidos.'

14-3 Ecuaciones de velocidad total (modelo de núcleo menguante)

Supóngase que la reacción gas-sólido

$$A(g) + bB(s) \rightarrow E(g) + F(s)$$

obedece el modelo de núcleo menguante (Fig. 14-la), donde el reactante sólido *B es* inicialmente una esfera de radio r_s. La esfera sólida está en contacto con el gas *A*, cuya concentración global es C_b. Considérese el caso de que la temperatura sea uniforme a través de toda la región heterogénea. A medida que se verifica la reacción, se forma una capa de producto *F* alrededor del núcleo sin reaccionar del reactante *B*. Se supone que esta capa es porosa, por lo que la reacción tiene lugar por difusión de *A* a través de la capa de *F* para la reacción en la interfase entre *F y* el núcleo sin reaccionar. Esta es la situación que se muestra en la Fig. 14-3, donde se identifican las concentraciones de *A* en diversos puntos. Se indica también la forma del perfil de concentraciones desde el gas global a la superficie reaccionante. Se supone que el granulo retiene su forma esférica durante la reacción. Se considera también, por conveniencia, que las densidades del producto poroso y del reactante *B* son iguales, por lo que el radio total del gránulo no cambia con el tiempo y no existe una región gaseosa entre el granulo y la capa de producto *F*.[8]

[6] L. Tomlinson, S. A. Morrow y S. Graves, *Trans. Faraday Sor., 57,* 1008 (1961).

[7] M Suzuki, D. M. Misic, D. M. Koyama y K. Kawazoe, *Chem. Eng. Sci.*, *33,* 271 (1978).

[8] Es interesante observar que K. G. Denbigh y G. S. G. Beveridge [*Trans Inst. Chem. Engrs.*, *40, 23* (1962)], al estudiar la oxidación del ZnS a altas temperaturas, observaron una región gaseosa entre las capas sólidas de ZnS y ZnO. Esto se debía a la vaporización de parte del ZnS.

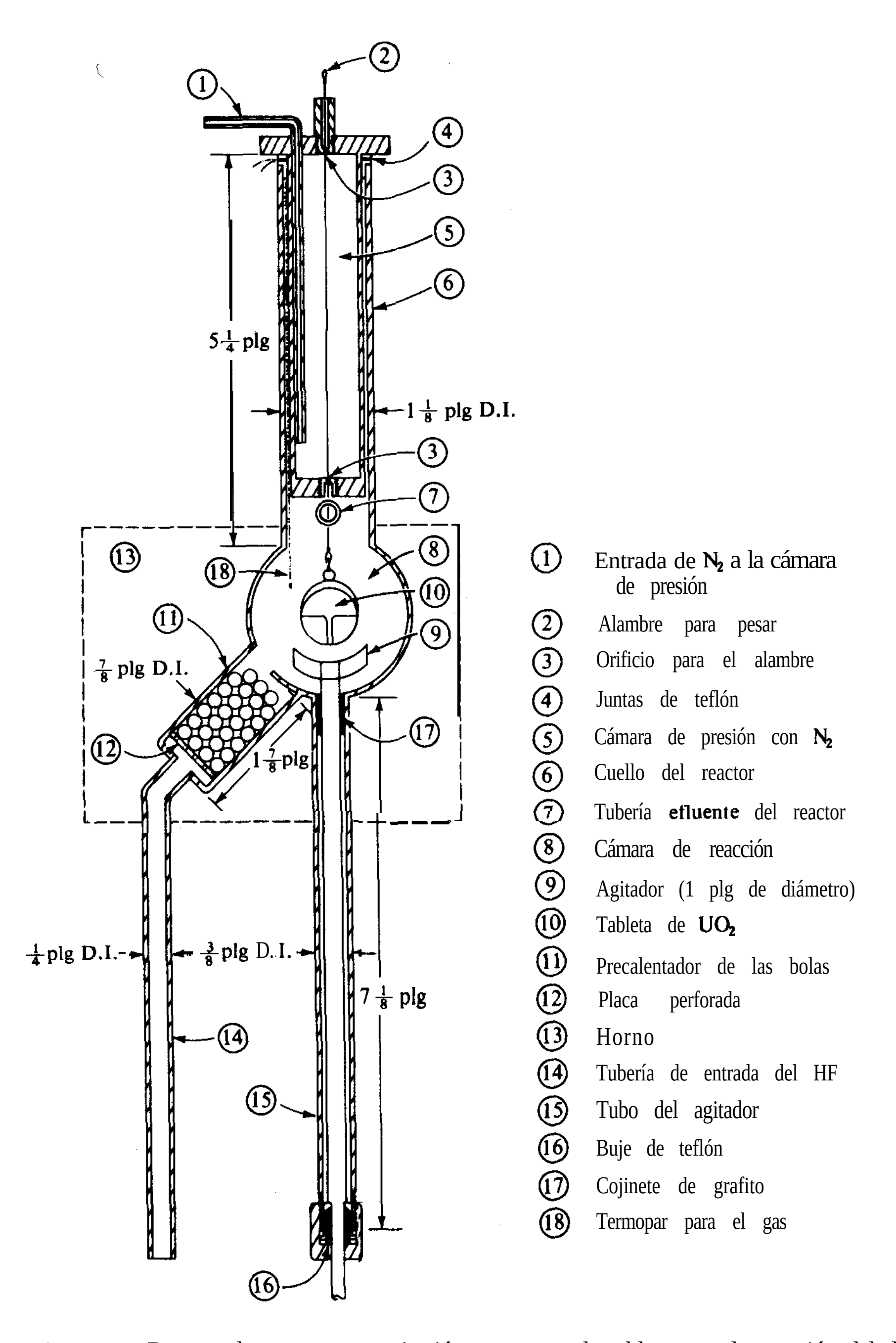


Fig. 14-2 Reactor de tanque con agitación con una sola tableta para la reacción del dióxido de uranio con fluoruro de hidrógeno.

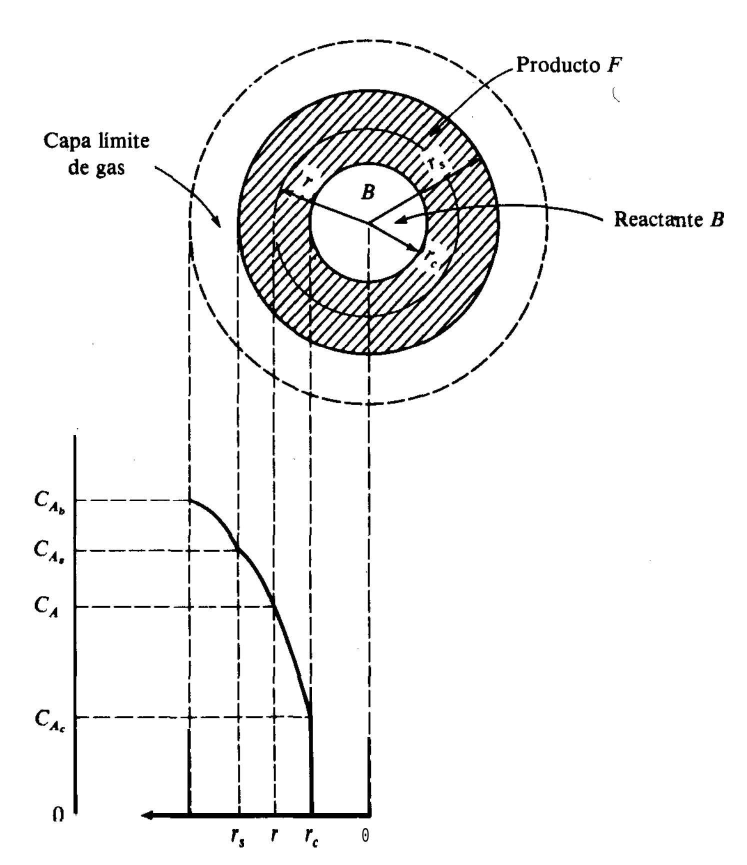


Fig. 14-3 Perfil de concentraciones en un gránulo esférico (modelo de núcleo menguante).

Antes de que sea posible efectuar un análisis matemático simple, es necesario imponer una restricción más al sistema: la velocidad de movimiento de la interfase de reacción en r_c esto es dr_c/dt, es pequeña con respecto a la velocidad de difusión de A a través de la capa de producto. El requerimiento para este concepto de estado seudoestable se ha desarrollado con todo detalle,[9] pero expresado en forma aproximada, es valido cuando la densidad del gas en los poros de la capa de producto es pequeña en comparación con la del reactante sólido B. Por lo general, esto resulta cierto.

Suponiendo que existan condiciones de estado seudoestable, las tres velocidades -difusión de A a través de la capa límite, difusión a través de la capa de producto y reacción en la interfase— son idénticas. Igualando las expresiones para cada uno de estos procesos, la concentración $(C_A)_c$ puede expresarse en términos del valor conocido de $(C_A)_b$ y del radio del núcleo sin reaccionar, r_c . Las tres ecuaciones de velocidad, expresadas como moles de A que desaparecen por unidad de tiempo por partícula, son

[9] K. B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.*, 18, 711 (1963).

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_s^2 k_m[(C_A)_b - (C_A)_s] \qquad \text{difusión externa} \tag{14-1}$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr}\right)_{r=r_c} \qquad \text{difusión a través del producto} \tag{14-2}$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k(C_A)_c \qquad \text{reacción a } r_c \tag{14-3}$$

En la Ec. (14-1), k_m es el coeficiente de transferencia externa de masa que se discutió en el Cap. 10 [Ec. (lo-l)]. La velocidad a través de la capa de producto, Ec. (14-2), se evalúa a $r = r_c$; D_e es la difusividad efectiva de A a través de esta capa porosa. Al escribir la Ec. (14-3) se supone que la reacción química en r_c es de primer orden con respecto a A e irreversible. Se toma también como directamente proporcional al área superficial externa del núcleo sin reaccionar de B.[10]

Para evaluar el gradiente en la Ec. (14-2) considérese la difusión de A a través de la capa de F. Con la suposición de estado seudoestable, este proceso puede evaluarse independientemente de la variación de r_c. Considérese un pequeño elemento de espesor Δr en un punto r de la capa de producto (Fig. 14-3). En estado estable, el balance de masa de A alrededor de esta capa es

$$-\left(\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr}\right)_r - \left(\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr}\right)_{r+\Delta r} = 0 \tag{14-4}$$

Tomando el límite como $\Delta r \to 0$ se obtiene

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 D_e \frac{dC_A}{dr}\right) = 0 \tag{14-5}$$

Cuando esta expresión se integra dos veces, con las condiciones límite

$$C_A = \begin{cases} (C_A)_s & \text{a } r = r_s \\ (C_A)_c & \text{a } r = r_c \end{cases}$$

usadas para evaluar las constantes de integración, el resultado es

$$C_A - (C_A)_c = [(C_A)_s - (C_A)_c] \frac{1 - r_c/r}{1 - r_c/r_s} \tag{14-6}$$

[10] El número de centros activos por unidad de superficie de B será supuestamente constante, y la velocidad resulta proporcional al número total de centros. Por consiguiente, la velocidad debe ser proporcional al área superficial del núcleo sin reaccionar. Una de las características del modelo del núcleo menguante es que se conoce el área, que es igual a $4\pi r_c^2$ para un núcleo esférico. Esta puede no ser un área realista para una reacción en una situación verdadera, pero es la característica del modelo que permite un análisis matemático del proceso. El área real, aun sin partículas porosas, no sería una superficie plana pero sería mucho más grande debido a la escala pequeña de identaciones en la superficie.

esta expresión para el perfil de concentraciones a través de la capa de producto puede diferenciarse con respecto a r, para después evaluarla a $r = r_c$ y obtener

$$\left(\frac{dC_A}{dr}\right)_{r=r_c} = \frac{(C_A)_s - (C_A)_c}{r_c(1 - r_c/r_s)} \tag{14-7}$$

Sustituyendo la Ec. (14-7) en la Ec. (14-2),

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c D_e \frac{(C_A)_s - (C_A)_c}{1 - r_c/r_s} \tag{14-8}$$

Ahora, $(C_A)_s$ y dN_A/dt pueden eliminarse en las Ecs. (14-1), (14-3) y (14-8) para obtener $(C_A)_c$ en ttrminos de $(C_A)_b$ y r_c. El resultado es

$$(C_A)_c = \frac{(C_A)_b}{1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)} \tag{14-9}$$

Usando la Ec. (14-9) para $(C_A)_c$ en la Ec. (14-3) se obtiene la velocidad total en términos de $(C_A)_b$ y r_c,

$$\begin{matrix}\text{Velocidad} \\ \text{por partícula}\end{matrix} = \frac{dN_A}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 (C_A)_b k}{1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)} \tag{14-10}$$

Esta velocidad puede expresarse en términos de la velocidad por unidad de volumen de reactor, multiplicando $-dN_A/dt$ por la densidad de las partículas (partículas por unidad de volumen).

Puesto que r_c es variabie, la Ec. (14-10) no es útil para el diseño de reactores, sino hasta después de expresar r_c en función del tiempo. De acuerdo con la geometría esférica de la partícula, la velocidad de reacción de B (moles por unidad de tiempo por partícula) puede escribirse como

$$\frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B}\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = \frac{4\pi r_c^2 \rho_B}{M_B}\frac{dr_c}{dt} \tag{14-11}$$

donde ρ_B representa la densidad del reactante solido B.

De la estequiometria de la reacción,

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{b}\frac{dN_B}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 \rho_B}{bM_B}\frac{dr_c}{dt} \tag{14-12}$$

Combinando este resultado con la Ec. (14-3) para dN_A/dt se obtiene

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{bM_B k}{\rho_B}(C_A)_c \tag{14-13}$$

Finalmente, sustituyendo la Ec. (14-9) para $(C_A)_c$ en la Ec. (14-13) se logra una ecuación diferencial cuya resolución da r_c = f(t),

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{bM_B k(C_A)_b/\rho_B}{1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)} \qquad (14\text{-}14)$$

La Ec. (14-14) puede integrarse para obtener r_c en función de $(C_A)_b$ y t. Sustituyendo esta expresibn de r_c en la Ec. (14-10), se logra la expresión deseada para la velocidad total en términos de $(C_A)_b$ y el tiempo, t. Sin embargo, antes de poder integrar la Ec. (14-14), es necesario conocer cómo varía $(C_A)_b$ con el tiempo; esto es, ¿cuáles son los valores de $(C_A)_b$ a los que está expuesta la partícula a medida que se desplaza por el reactor, o bien a medida que el fluido pasa por dicha partícula (para el caso de lecho fijo)? Esto se determina con el modelo usado para representar el flujo de las partículas y del fluido a través del reactor.

MODELOS DE REACTOR

La situación más simple para el flujo del fluido es un valor constantede $(C_A)_b$ en la totalidad del reactor. Esto ocurre cuando el fluido está bien mezclado o bien cuando hay un gran exceso de reactante A, cualquiera que sea el grado de mezclado. Primero desarrollamos las relaciones conversión-tiempo para partículas *únicas* (Sec. 14-4), que después se usan para predecir las operaciones de reactores cuando $(C_A)_b$ es constante (Sec. 14-5). Cuando $(C_A)_b$ varía con la posición en el reactor, es necesario combinar una ecuación de conservación de masa para A en la fase fluida con la Ec. (14-4), y proceder entonces a la determinación de r_c y la conversión. Los reactores que corresponden a esta situación se estudian en la Sec. 14-6.

14-4 Conversión-tiempo para una sola fase (concentración de fluido constante)

Si $(C_A)_b$ es constante, la Ec. (1414) puede integrarse fácilmente. Empezando con $r_c = r_s$ at = 0,

$$-\frac{bM_B k(C_A)_b}{\rho_B}\int_0^t dt = \int_{r_s}^{r_c}\left[1 + \frac{r_c^2}{r_s^2}\frac{k}{k_m} + \frac{kr_c}{D_e}\left(1 - \frac{r_c}{r_s}\right)\right] dr_c \qquad (14\text{-}15)$$

Es conveniente expresar el resultado en términos de un tiempo adimensional,

$$t^* = \frac{bM_B k(C_A)_b}{\rho_B r_s} t \qquad (14\text{-}16)$$

y de dos grupos que relacionan las resistencias a la difusión y a la reacción,

$$Y_1 = \frac{D_e}{k_m r_s} = \frac{\text{resistencia externa a la difusión}}{\text{resistencia a la difusión en la capa del producto}} \qquad (14\text{-}17)$$

$$Y_2 = \frac{kr_s}{D_e} = \frac{\text{resistencia a la difusión en la capa del producto}}{\text{resistencia a la reacción } r_c} \qquad (14\text{-}18)$$

En términos de estos parámetros, la Ec. (14-15) puede integrarse para obtener

$$t^* = \left(1 - \frac{r_c}{r_s}\right)\left\{1 + \frac{Y_1 Y_2}{3}\left[\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2 + \frac{r_c}{r_s} + 1\right] + \frac{Y_2}{6}\left[\left(\frac{r_c}{r_s} + 1\right) - 2\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2\right]\right\} \qquad (14\text{-}19)$$

En principio, la Ec. (14-19) podría resolverse en términos de r_c para sustituir el resultado en la Ec. (14-10) y obtener así la velocidad total. En la práctica, esto no es posible, pues la Ec. (14-19) es explícita en t. Sin embargo, esto no es necesario cuando $(C_A)_b$ es constante. La conversión del reactante B puede evaluarse en términos de r_c sin usar la velocidad total. De esta forma, x_B está relacionada con el radio del núcleo sin reaccionar por medio de la expresión

$$x_B = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa a } t}{\text{masa inicial}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_B - \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B}{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_B}$$

o bien,

$$x_B = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3 \qquad (14\text{-}20)$$

Eliminando r_c/r_s entre las Ecs. (14-19) y (14-20) se obtiene la relación deseada entre la conversión y el tiempo.

$$t^* = [1 - (1 - x_B)^{1/3}]\left\{1 + \frac{Y_1 Y_2}{3}[(1 - x_B)^{2/3} + (1 - x_B)^{1/3} + 1] + \frac{Y_2}{6}[(1 - x_B)^{1/3} + 1 - 2(1 \quad x_B)^{2/3}]\right\} \qquad (14\text{-}19a)$$

La Ec. (14-19*a*) establece la conversión en función del tiempo para una sola partícula cuando $(C_A)_b$ es constante. Se ha supuesto un radio total r_s constante, así como una reacción irreversible de primer orden con respecto a A. Aunque también es posible” obtener soluciones cuando no se hacen estas suposiciones, los resultados son más complicados. Se han seleccionado también condiciones isotérmicas. Esta restricción puede eliminarse escribiendo expresiones similares a las Ecs. (14- 1) a (14-3), para tomar en cuenta los efectos del calor de reacción y de la temperatura sobre la velocidad. Tambien se ha resuelto el caso no isotérmico.[11]

Cuando ninguna de las tres resistencias es significativa, la Ec. (14-19) es menos complicada. En los siguientes párrafos se consideran algunos de estos resultados más simples.

[11] J. Shen y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, *4*, 293 (1965).

La reacción química controla, Si la velocidad de la fase gaseosa es alta con relación a la que corresponde a la partícula sólida, en forma similar a un reactor de lecho fijo, la resistencia a la difusión externa puede despreciarse. Además, para una capa de producto altamente porosa y conversiones bajas, la resistencia a la difusión a través del producto suele ser pequeña. Bajo estas condiciones, la etapa química a r_c determinar& la velocidad, y $Y_2 \rightarrow 0$. Entonces, la Ec. (14-19) se reduce a

$$t^* = 1 - \frac{r_c}{r_s}$$

o bien, Con las Ecs. (14-16) y **(14-20),**

$$t = \frac{\rho_B r_s}{bM_B k(C_A)_b}\left(1 - \frac{r_c}{r_s}\right) = \frac{\rho_B r_s}{bM_B k(C_A)_b}[1 - (1 - x_B)^{1/3}] \qquad (14\text{-}21)$$

El tiempo para una conversión completa ($x_B = 1$ y $r_c = 0$) es

$$t_{x_B=1} = \frac{\rho_B r_s}{bM_B k(C_A)_b} \qquad (14\text{-}22)$$

La difusión en el producto controla. Para reacciones químicas rápidas en la interfase y un valor bajo para D_e, la difusión a través de la capa de producto puede determinar la velocidad, aun a conversiones bajas. Si este es el caso, $Y_1 = 0$, Y_2 es alta y la Ec. (14-19) se transforma en

$$t^* = \left(1 - \frac{r_c}{r_s}\right)\frac{Y_2}{6}\left[\frac{r_c}{r_s} + 1 - 2\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2\right] \qquad (14\text{-}23)$$

o, en base a las definiciones de t^* y Y_2,

$$t = \frac{\rho_B r_s^2}{6D_e bM_B(C_A)_b}\left[1 - 3\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3\right] \qquad (14\text{-}24)$$

En este caso, el tiempo para una conversión completa de B depende de D_e y está dado por

$$t_{x_B=1} = \frac{\rho_B r_s^2}{6D_e bM_B(C_A)_b} \qquad (14\text{-}25)$$

Weisz y Goodwin[12] han usado con éxito la Ec. (14-24) para explicar la forma en que varía con el tiempo la eliminación de carbón de un catalizador desactivado. En este caso, las reacciones son

[12] P. B. Weisz y R. D. Goodwin, *J. Catalysis, 2, 397* (1963); *J. Catalysis, 6 227* (1966).

$$1.\quad C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
$$2.\quad C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$$

y no se forma un producto sólido. No obstante, el carbón está depositado en la totalidad de los poros de un gránulo catalítico poroso (por ejemplo, los catalizadores para el cracking de petróleo se desactivan por medio de este tipo de deposición de carbón). Si la velocidad de la reacción química es rápida con respecto a la velocidad de difusión del oxígeno en el gránulo, el carbón irá desapareciendo por combustión de acuerdo con el modelo del núcleo menguante. Puesto que estas reacciones de oxidación generalmente se llevan a cabo a temperaturas elevadas, resultan intrínsecamente rápidas, y la suposición de un núcleo menguante suele ser razonable. El concepto de reacción de núcleo menguante en una interfase bien definida se ha aplicado a otros sistemas, incluyendo la reacción de UO_2 con fluoruro de hidrógeno y la deposición de veneno en catalizadores porosos.[13]

14-5 Conversión en reactores con una composición constante del fluido

Después de haber determinado la relación x_B-t para una partícula aislada, la conversión en el reactor puede determinarse a partir del tiempo de residencia (θ), o del tiempo de reacción.[14] Si todas las partículas tienen el mismo tiempo de residencia, el resultado queda dado de inmediato al sustituir el valor del tiempo en la Ec. (14-19*a*), o en las formas simplificadas apropiadas: la Ec. (14-20) con la (14-21) o la (14-24). Si las partículas tienen una distribución de tiempos de residencia $J(\theta)$, la conversión promedio puede obtenerse a partir de $J(\theta)$ y de la relación conversión-tiempo, usando la Ec. (6-41).

El Ej. 14-1 ilustra la aplicación de estas ecuaciones para un tiempo de residencia, esto es, de reacción, constante. Estas condiciones prevalecen, por ejemplo, en un reactor de transporte (Fig. 14-5, con flujos concurrentes del fluido y de las partículas) o en un reactor de lecho fijo cuando hay un gran exceso de reactante A. La distribución de tiempos de residencia puede presentarse por diversas razones cuando existe un flujo continuo de sólidos. Por ejemplo, si hay una distribución de tamaños de partícula en un reactor de transporte, las velocidades de dichas partículas pueden ser diferentes, dando lugar a una variación significativa de los tiempos de residencia. Este caso se considera en el Ej. 14-2. Otra posibilidad es un reactor *continuo* de lecho fluidificado, por ejemplo, un regenerador para quemar el carbón de un catalizador envenenado (Fig. 13-21).

[13] P. B. Weisz y C. D. Prater, "Advances in Catalysis", Vol. VI, Pág. 143, Academic Press, Inc., New York,. 1954; E. C. Costa y J. M. Smith, *Proc. Fourth European Symp. Chem. Reaction Eng., Brussels*, Sept. 9-11, 1968; J. J. Carberry y R. L. Gorring, *J. Catalysis*, 5, 529 (1966).

[14] Cuando existe un flujo continuo de partículas a través del reactor, su tiempo de residencia, θ, es apropiado. Si las partículas permanecen en el reactor, como en el caso de los lechos fijos, la cantidad de tiempo apropiada es el tiempo de reacción, t.

Ejemplo 14-1. **Se** ha estudiado la reducción de partículas de Fe&,

$$FeS_2(s) + H_2(g) \rightarrow FeS(s) + H_2S(g)$$

en condiciones bajo las cuales la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa resultaba esencialmente constante.[15] Se hizo pasar hidrógeno a alta velocidad de flujo y a la presión atmosférica, a través de lechos de partículas de FeS_2. En estas condiciones, todas las partículas están expuestas a la misma concentración de hidrógeno. Además, el tiempo de residencia, que en este caso es el tiempo de reacción, es igual para todas las partículas. Los resultados indicaban que se verificaba una reacción de primer orden (con respecto al hidrógeno) y reversible. Se efectuaron mediciones a 450°, 477° y 495 °C y se propuso una energía de activación de 30 000 (1.26 x 10^5 kJ/mol kg). En la Fig. 14-4 se muestran los datos experimentales de la conversión de FeS_2 con respecto al tiempo.

Determine si el modelo de núcleo menguante concuerda con estos datos y evalúe la constante de velocidad (el factor de frecuencia en la ecuación de velocidad) y una difusividad efectiva D_e. Las partículas son granulares y varían en tamaño desde 0.01 a 0.1 mm, pero se puede suponer una partícula esférica con un radio promedio de 0.035 mm, como representación de la mezcla.

SOLUCIÓN: Puesto que la velocidad de flujo de gas es alta, la resistencia externa a la difusión debe ser pequeña y Y_1 tenderá a cero. Ademas, a conversiones bajas, la capa de producto de FeS sera delgada, por lo que la reacción química en la interfase controlará a la velocidad. Esta es una mejor suposición a la temperatura más baja, donde se obtiene la velocidad de reacción más lenta. Bajo es-

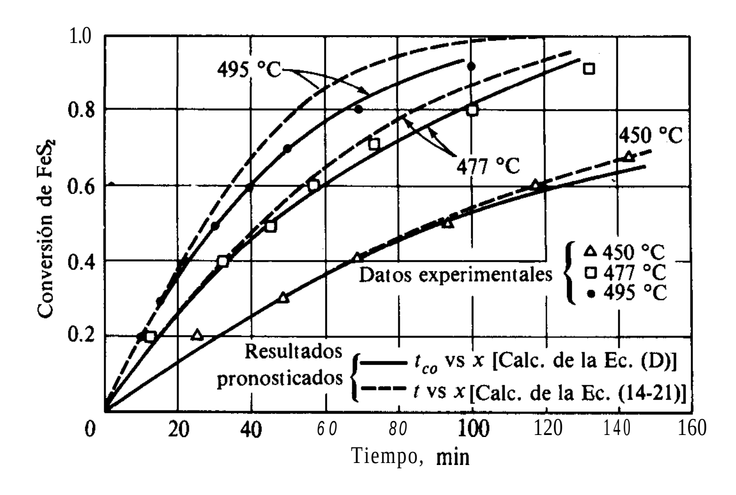


Fig. 14-4 Resultados de conversión con respecto al tiempo para la hidrogenación de FeS_2.

[15] G. M. Schwab y J. Philinis, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2588 (1947).

tas condiciones, la Ec. (14-21) es aplicable, y una forma apropiada para iniciar el análisis consiste en aplicar esta ecuación a los datos de 450 °C (723 K). Sustituyendo valores numéricos (ρ_{FeS_2} = 5.0 g/cm³ o 5.0 x 10³ kg/mol³), se tiene:

$$t = \frac{5.0(0.0035)}{1(120)(C_A)_b k}[1 - (1 - x_{FeS_2})^{1/3}] \tag{A}$$

De la ley de los gases ideales a 450 °C,

$$(C_A)_b = \frac{p}{R_g T} = \frac{1}{82(273 + 450)}$$

$$= 1.69 \times 10^{-5} \text{ g mol g/cm}^3 \; (1.69 \times 10^{-2} \text{ mol kg/m}^3)$$

Por lo que la Ec. (A) para 450 °C es

$$t = \frac{8.6}{k}[1 - (1 - x_{FeS_2})^{1/3}] \tag{B}$$

Los puntos experimentales de la Fig. 14-4 pueden usarse con la Ec. (B) para evaluar k. Con esto se obtiene que k = 0.019 cm/min, o 3.2 x 10^{-4} cm/s (3.2 x 10^{-6} m/s), lo que proporciona una curva que concuerda bien con los datos. Esto corresponde a la línea punteada para 450 °C en la Fig. 14-4.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius,

$$k = Ae^{-E/R_g T}$$

Por lo tanto,

$$A = \frac{3.2 \times 10^{-4}}{e^{-30,000/(1.98)(723)}} = 3.8 \times 10^5 \text{ cm/s } (3.8 \times 10^3 \text{ m/s})$$

Entonces, la constante de velocidad para cualquier temperatura está dada por

$$k = 3.8 \times 10^5 e^{-30,000/R_g T} \text{ (cm/s)} \tag{C}$$

Determinando k con la Ec. (C) y usándola en la Ec. (B), podemos calcular curvas de x con respecto a t para 477 y 495 °C. Estas corresponden a las líneas punteadas de la Fig. 14-4. A estas temperaturas mas elevadas, las predicciones de las conversiones son mayores que los valores experimentales. Las desviaciones son considerables a las conversiones más altas. Estos resultados sugieren que la resistencia a la difusión a través de ía capa de producto (FeS), puede no ser despreciable. De hecho, el valor de Y_2 necesario para la concordancia con los resultados observados, puede evaluarse aplicando la Ec. (14-19) a este caso. Si suponemos todavía que la difusión externa es despreciable (Y_1 = 0), la Ec. (14-19) se reduce a la forma

$$t_{co} = \frac{\rho_B r_s(1 - r_c/r_s)}{bM_B k(C_A)_b}\left\{1 + \frac{Y_2}{6}\left[\frac{r_c}{r_s} + 1 - 2\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2\right]\right\} \tag{D}$$

donde el subíndice t indica que t_c se corrige en cuanto a la resistencia a la difusión en la capa de producto. La comparación con la Ec. (14-21) muestra que el término entre corchetes en la Ec. (D) es un factor de corrección para esta resistencia a la difusión; es decir,

$$\frac{t_{co}}{t} = 1 + \frac{Y_2}{6}\left[\frac{r_c}{r_s} + 1 - 2\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2\right] \tag{E}$$

o, en términos de la conversión, aplicando la Ec. (14-20),

$$\frac{t_{co}}{t} = 1 + \frac{Y_2}{6}[1 + (1 - x)^{1/3} - 2(1 - x)^{““}] \tag{F}$$

Los valores de t (sin subíndice) de la Ec. (E) se refieren a los calculados con la Ec. (14-21), y corresponden a las líneas punteadas de la Fig. 14-4. Y_2 se evaluó a 477 “C, determinando qué valor proporcionará la mejor concordancia de t_{co} con los datos experimentales, efectuando los cálculos con la Ec. (F). La línea continua para 477 °C (Fig. 14-4) muestra la curva t_{co} para Y_2 = 0.66. Parece haber una desviación a la conversión más alta, pero la concordancia para todos los demás valores de x es buena. Entonces, la difusividad efectiva se obtiene fácilmente de la definición de Y_2 y de la Ec. (C),

$$D_e = \frac{kr_s}{Y_2} = \frac{3.8 \times 10^5 e^{-30{,}000/R_g(273 + 477)}(0.0035)}{0.66}$$

$$= 3.6 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{s}\ (3.6 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s})$$

Este resultado puede comprobarse calculando una curva corregida a 495 “C. Si se supone que la difusividad es constante, Y_2 para 495 °C será

$$Y_2 = \frac{3.8 \times 10^5 e^{-30{,}000/R_g(273+495)}(0.0035)}{3.6 \times 10^{-6}} = 1\ 0$$

La línea continua para 495 °C en la Fig. 14-4 representa los valores de t_{co} calculados con la Ec. (D) y Y_2 = 1.0.

La comparación entre las curvas punteadas y continuas a cualquier temperatura, muestra el efecto de tomar en cuenta la resistencia a la difusión a través de la capa de producto. La separación entre las líneas aumenta al elevarse la temperatura, pues la resistencia a la reacción disminuye. Cabe hacer notar que los cálculos de este ejemplo involucran varias aproximaciones y, por tanto, no representan una comprobación irrefutable del modelo de núcleo menguante. No

obstante, los datos experimentales sí demuestran que no sería satisfactorio usar un modelo que no tomara en cuenta los cambios en el área de reacción o en la difusión por la capa de producto. Dicho tipo de modelo proporcionaría una velocidad independiente del tiempo, por lo que la predicción de la relación conversión-tiempo resultaría en una línea recta.

Supóngase que las partículas tienen una distribución de tiempos de residencia $J_p(\theta)$. Puesto que el flujo de partículas es de tipo segregado, la conversión promedio está dada por la Ec. (6-41):

$$\bar{x}_B = \int_0^\infty x_B(\theta)\, dJ_p(\theta) \tag{14-26}$$

Esta expresión sería aplicable, por ejemplo, a los regeneradores de lecho fluidificado que se usan para quemar el carbón de las partículas catalíticas desactivadas. La relación conwrsión-tiempo de residencia tendría que calcularse en base a una expresión tal como la Ec. (14-19*a*). Además, tendría que medirse la distribución del tiempo de residencia para cada reactor específico en las condiciones de operación apropiadas. Esto puede hacerse introduciendo una función escalonada de partículas marcadas midiendo su contenido en el efluente, tal como se describió en el Cap. 6. Si las partículas estuvieran bien mezcladas, $J_p(\theta)$ estaría dada por la Ec. (6-13). Se requiere una resolución numérica de la Ec. (14-26) debido a que la Ec. (14-19*a*) no es explícita en x_B, ademas de que $J_p(\theta)$ estaría en forma numérica y no algebraica.

Algunas veces, $J_p(\theta)$ se determina exclusivamente por medio de la distribución de tamaños de partícula en la alimentación. Por ejemplo, esta simplificación puede ser bastante aproximada en un reactor de flujo ascendente concurrente de tipo transporte (Fig. 14-5). En estas condiciones, la Ec. (14-26) puede escribirse en términos de la distribución del tamaño de partícula. De esta forma,

$$\bar{x}_B = \int_0^1 x_B(r_s)\, dw_i \tag{14-27}$$

donde w_i es la fracción de masa de partículas con radios entre cero y r_s, y $x_B(r_s)$ es la conversión en el tiempo de residencia correspondiente a un tamaño de partícula r_s. Este tipo de relación corresponde a una expresión como la Ec. (14-19*a*). Puesto que, por lo general, los tamaños de las partículas no se conocen como una función continua sino en forma de fracciones entre dos tamaflos finitos (por análisis de tamizado), resulta mas apropiado escribir la Ec. (14-27) en forma de una suma:

$$\bar{x}_B = \sum_{i=1}^{n} x_i(r_{s_i})(\Delta w_i) \tag{14-28}$$

donde (Δw_i) es la fracción de masa de partículas con radios entre r_s y $r_s + \Delta r_s$.

Ejemplo 14-2. Un reactor de transporte de flujo ascendente (Fig. 14-5) debe producir HCl y Na_2SO_4 de acuerdo a la reacción

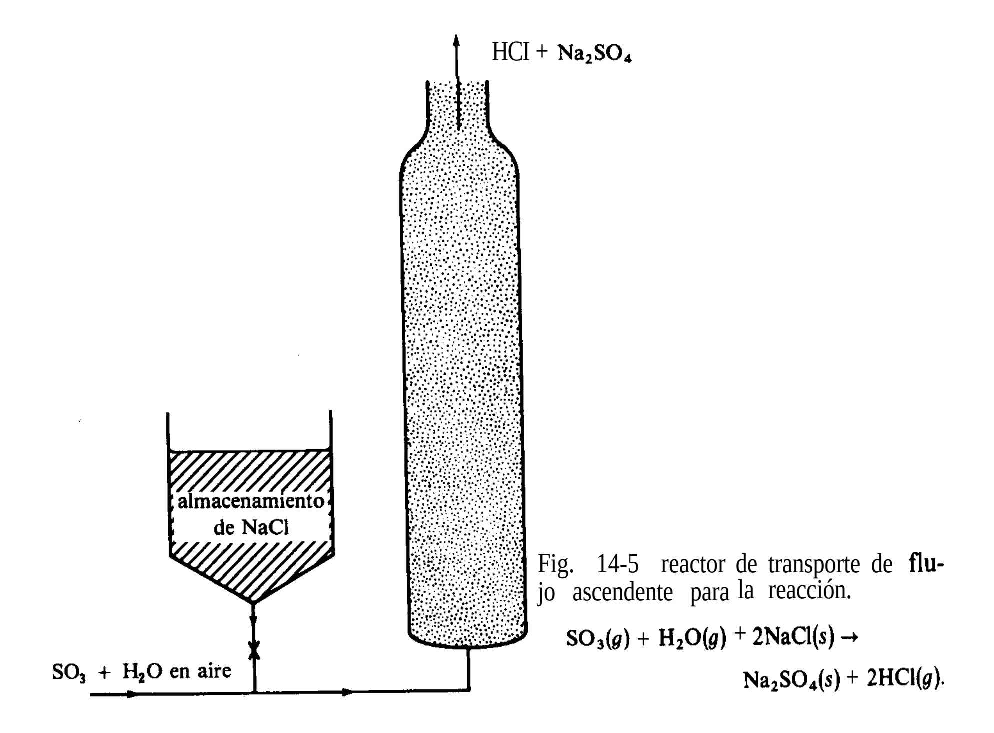


Fig. 14-5 reactor de transporte de flujo ascendente para la reacción.

$$SO_3(g) + H_2O(g) + 2NaCl(s) \rightarrow Na_2SO_4(s) + 2HCl(g).$$

$$2NaCl(s) + H_2O(g) + SO,(g) \rightarrow Na_2SO_4(s) + 2HCl(g)$$

Supóngase que la reacción es de primer orden con respecto al SO_3 y que se puede aplicar el modelo de núcleo menguante. La temperatura es 900 °F y uniforme. Además, se usa un exceso de SO, y H_2O, por lo que la composición del gas es uniforme en todo el reactor. La velocidad de flujo de sólido deberá ser 1000 lb/min en un reactor cilíndrico de 2 pies de diámetro y 30 pies de largo. La densidad de las partículas de sal es 2.1 g/cm³. La distribución de tamaño de partículas (suponga que no cambia en el reactor) se muestra en la Tabla 14-1. En pruebas con un reactor intermitente de laboratorio con la misma composición gaseosa, se encontró que la conversión de una muestra de partículas de 88 a 105μ fue de 85% en 10 s. Las mediciones con otros tamaños de partícula mostraron que la reacción química controla a la velocidad. Se llevaron a cabo estudios de DTR en un reactor de laboratorio de tipo continuo con las mismas condiciones de flujo esperadas para el reactor comercial. Los resultados se muestran en la última columna de la Tabla 14-1, e indican que el tiempo de residencia está determinado por el tamaño de partícula inicial. El ***tiempo medio de residencia se*** define como el volumen de sólidos en el reactor, dividido entre la velocidad volumétrica de alimentación de sólidos. La fracción de volumen de reactor ocupada por los sólidos, determinada mediante la medición de retención de sólidos en el reactor continuo de laboratorio, fue de 0.01. Se espera que la porosidad será la misma en el reactor a gran escala.

Tabla 14-1

Malla No.	Diámetro de partícula, micras	Fracción de peso, w_i	Tiempo de residencia, $\theta/\bar{\theta}$
250-270	53-63	0.10	0.60
200-250	63-74	0.20	0.85
170-200	74-88	0.35	0.99
150-170	SS-105	0.25	1.15
115-150	105-125	0.10	1.30

Calcule la conversión promedio de NaCl a Na_2SO_4 en la fase solida en la corriente de salida.

SOLUCIÓN: Para un caso en que la reacción química controle a la velocidad se pueden aplicar las Ecs. (14-21) y (14-20). De las mediciones de laboratorio con partículas de 88 a 105μ (el valor promedio de r_s es 48.2 x 10^{-4} cm), la Ec. (14-21) da

$$\frac{t}{r_s} = \frac{\rho_B}{bM_Bk(C_A)_b}[1 - (1 - 0.85)^{1/3}] = 0.997 \frac{\rho_B}{bM_Bk(C_A)_b}$$

o

$$\frac{\rho_B}{bM_Bk(C_A)_b} = \frac{10}{0.997(48.2 \times 10^{-4})} = 2.08 \times 10^3 \text{ s/cm}$$

La conversión promedio puede calcularse con la Ec. (14-28), pero primero es necesario determinar x_i para cada fracción de las partículas. Para hacer esto, debemos obtener el tiempo de residencia para cada fracción en base a la distribución proporcionada. De acuerdo a la definición de 8,

$$\bar{\theta} = \frac{(\pi 2^2/4)(30)(0.01)}{1{,}000/[2.1(62.4)(60)]} = 7.1 \text{ s}$$

El tiempo de residencia para el grupo de partículas de 53 a 63μ es θ = 7.1 (0.6) = 4.3 s. La conversión para este grupo (valor promedio de r_s = 29 x 10^{-4} cm) puede calcularse con la Ec. (14-21), que puede escribirse como

$$(1 - x)^{1/3} = 1 - \frac{t}{r_s}\frac{bM_Bk(C_A)_b}{\rho_B}$$

$$1 - x = \left(1 - \frac{4.3}{29 \times 10^{-4}}\frac{1}{2.08 \times 10^3}\right)^3$$

$$x = 1 - (1 - 0.71)^3 = 1 - 0.0246 = 0.975$$

Aunque no sucede en este caso, un valor negativo del término entre paréntesis significaría que la conversión completa de las partículas del grupo de tamaño más pequeño, se obtendría en un tiempo de residencia inferior a 4.3 s. En realidad, la conversión de este grupo es 97.5%.

Para el último grupo, θ = 7.1 (1.30) = 9.3 s. Por consiguiente, la conversión para estas partículas será

$$1 - x = \left(1 - \frac{9.3}{57.5 \times 10^{-4}} \frac{1}{2.08 \times 10^{3}}\right)^3 = (1 - 0.78)^3$$

$$x = 1 - 0.01 = 0.99$$

En la Tabla 14-2 se incluyen las conversiones para los grupos de tamaño intermedio (para una altura de columna de 30 pies) calculadas en la misma forma. La característica interesante de estos resultados es que los efectos del tiempo de residencia y del tamaño de las partículas tienden a balancearse entre sí. Las partículas grandes, con las cuales se esperaría tener una conversión menor, tienen más tiempo para reaccionar, por lo que se obtiene una conversión casi igual que para las más pequeñas. Este efecto compensador se debe al flujo ascendente en el reactor. Si el flujo de las partículas fuera descendente (por la acción de la gravedad) y el gas fluyera hacia arriba, los tamaños más pequeños tendrían un mayor tiempo de residencia que los más grandes. Entonces, los efectos del tiempo de residencia y del tamaño de partícula se complementarían, conduciendo a una conversión relativamente más baja para las partículas más grandes, y mayor para las más pequefias.

De la Ec. (14-28), la conversión promedio es

$$\bar{x} = \sum x_i(r_{s_i})\,\Delta w_i = 0.10(0.975) + 0.20(0.996) + 0.35(0.995)$$
$$+ 0.25(0.993) + 0.10(0.99)$$
$$= 0.991 \quad 0\ 99.1\%$$

Si se desea una conversión casi completa de NaCl o HCl, se necesita un reactor de 30 pies. Sin embargo, si no se requiere que la conversión sea superior a, por ejemplo, 75%, se usaría una columna más corta. si se supone que la DTR de dicha columna es la misma, la conversión promedio en el reactor podría deter-

Tabla 14-2

Diámetro de partículas, micras	Fracción de peso w_i	Conversión	
		Reactor de 30 pies	Reactor de 15 pies
53-63	0.10	0.975	0.73
63-74	0.20	0.996	0.81
74-88	0.35	0.995	0.81
88-105	0.25	0.993	0.80
105-125	0.10	0.99	0.77

minarse obteniendo primero un nuevo valor de $\bar{\theta}$. Con estas condiciones, procedamos a estimar la conversión obtenible en un reactor de 15 pies. El tiempo de residencia promedio sería

$$\bar{\theta} = 7.1 \frac{15}{30} = 3.6 \text{ s}$$

Para el grupo de partículas de menor tamaño.

$$(1-x)^{1/3} = 1 - \frac{t}{r_s} \frac{1}{2.08 \times 10^3} = 1 - \frac{3.6(0.6)}{29 \times 10^{-4}} \frac{1}{2.08 \times 10^3}$$

$$1 - x = (1 - 0.355)^3$$

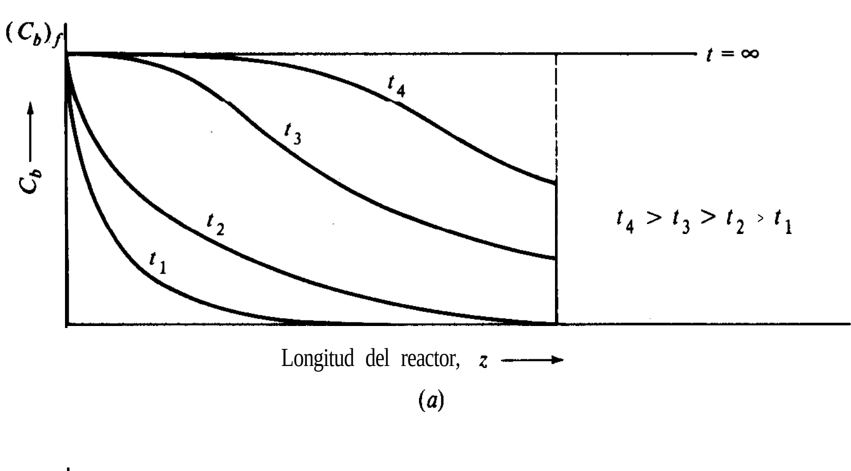
$$x = 0.732$$

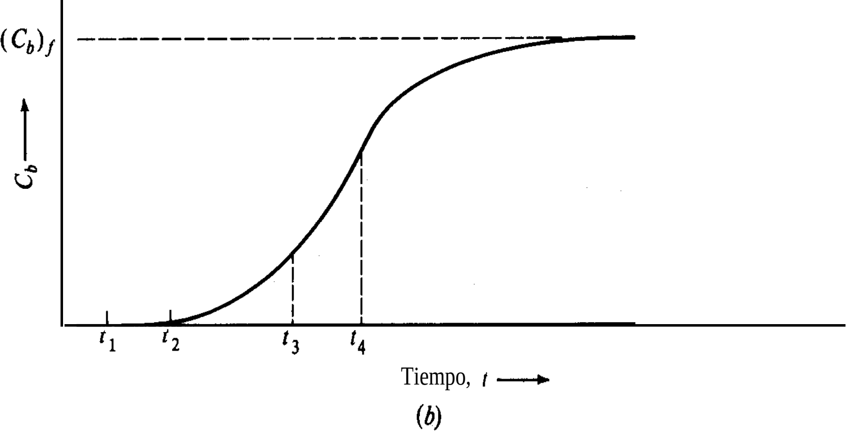
Los valoresde x_i para los otros grupos de tamaños se muestran en la última columna de la Tabla 14-2. La conversión promedio, obtenida al introducir estos resultados en la Ec. (14-28), es 0.80. Un reactor de 15 pies sería suficiente para una conversión de 75%.

14-6 Composición variable en la fase fluida

A menos que exista un gran exceso, la concentración del reactante fluido no será uniforme ni con las partículas de lecho fijo ni con las de lechos móviles (reactor de transporte). Analizaremos ambos tipos de una manera simple, suponiendo un flujo tapón del fluido en el lecho fijo, y flujos tapón tanto para el fluido como para las partículas en el reactor de lecho móvil.

Reactor de lecho fijo. Considérese primero un reactor de lecho fijo en el que las partículas sólidas constituyen o contienen uno de los reactantes, mientras que el segundo esta en la fase fluida. En el caso general, la concentración del reactante en el fluido global disminuirá con la longitud del reactor z. Puesto que la velocidad en cualquier punto será una función del tiempo, la variación de la concentración con la longitud depender& del tiempo; esto es, $C_b = f(t, z)$. Por tanto, el proceso no es operativo en estado estable. Este comportamiento es característico de varios procesos prácticos, tales como reactores de intercambio iónico, regeneración por combustión con aire de catalizadores envenenados, y adsorción de una corriente de gas o líquido. La Fig. 14-6 muestra el perfil de concentraciones para el caso de regeneración de catalizador. Se hace pasar aire caliente sobre el lecho de partículas que se han desactivado uniformemente por la deposición de carbón. El oxígeno limpia el catalizador al reaccionar con el carbón depositado para formar CO y CO_2, que se arrastran con el aire. La parte superior de la Fig. 14-6 muestra la forma en que C_b varía con la longitud del reactor a diversos intervalos de tiempo después de introducir el aire al lecho. La concentración de O_2 en la alimentación es $(C_b)_f$. La línea punteada vertical a $z = L$ representa la salida del reactor. Si se grafican las concentraciones de O_2 para este





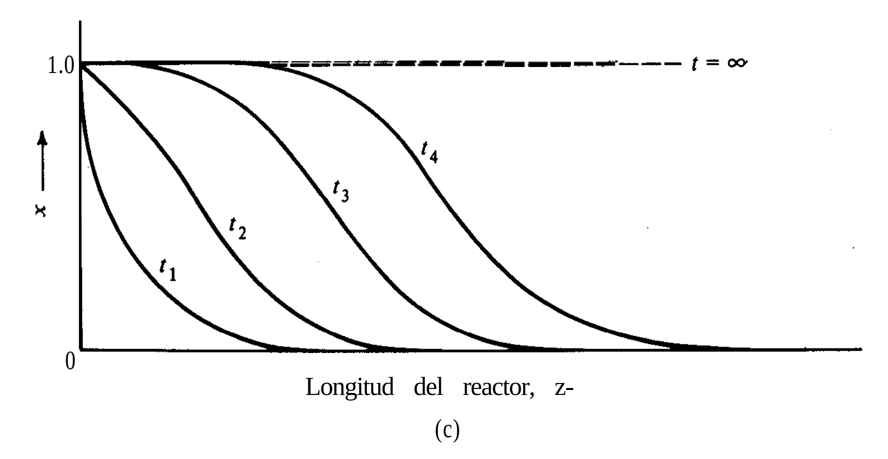


Fig. 14-6 Perfil de concentraciones en un reactor de lecho fijo para la regeneración de catalizador: (*a*) concentración de reactante (O_2) en función de profundidad de lecho, (b) curva de inflexión (concentración de O_2 con respecto al tiempo), (*c*) conversión del reactante sólido (carbón).

punto con diversos tiempos, se obtiene la curva de *inflexión* que se muestra en la Fig. 14-6*b*. La gráfica inferior representa la fracción del carbón original del catalizador que se ha eliminado. El comportamiento de reactores de intercambio iónico se describe con curvas similares. Por ejemplo, para un proceso de ablandamiento de agua, C_b representaría la concentración de iones calcio o magnesio. La curva de la Fig. 14-6*b* indica el lapso de operación del lecho antes de que en el agua de salida del, intercambiador aparezcan iones calcio o magnesio. La Fig. 14-6*c* correspondería a la fracción de sodio de la resina que ha sido intercambiada.

En el Cap. 13 se consideraron los efectos de la transferencia de masa y energía sobre el diseño de reactores catalíticos de *lecho fijo*, así como diversos procedimientos de diseño con diferentes grados de complejidad. Para las reacciones no catalíticas existen los mismos problemas, todos relacionados con la trayectoria de flujo del fluido en el lecho, excepto que la velocidad total es una función del tiempo. Se han desarrollado métodos[16] para predecir los perfiles ilustrados en la Fig. 14-6. Algunos de ellos incluyen los efectos de la dispersión axial en el lecho, la transferencia externa de masa entre el fluido y la partícula, la difusión intragranular, la reacción química y condiciones no isotérmicas.[17] Los resultados casi siempre tienen que obtenerse con métodos numéricos, puesto que se requiere la resolución simultánea de varias ecuaciones diferenciales parciales. No resultaría conveniente discutir en detalle estas soluciones, pero sí podemos ilustrar los conceptos involucrados usando un modelo simple. Supondremos una operación isotérmica, flujo tapón del fluido y una velocidad total dictada por el modelo de núcleo menguante. Esta última suposición significa que pueden aplicarse las Ecs. (14-10) y (14-14).

Supóngase que la reacción es de tipo usual como sigue:

$$A(g) + bB(s) \rightarrow E(g) + F(s),$$

y que escribimos una ecuación de conservación de la masa para A en la fase fluida. Esta expresión será igual que la Ec. (13-17), excepto que se agrega un término para la velocidad de acumulación de A en el fluido:

$$-u\frac{\partial(C_A)_b}{dz} = \mathbf{r}_P\rho_B + \varepsilon_B\frac{\partial(C_A)_b}{\partial t} \tag{14-29}$$

donde ρ_B = densidad del lecho de partículas
$\mathbf{r}_P\rho_B$ = velocidad total por unidad de volumen de reactor
u = velocidad superficial en la dirección del flujo

La Ec. (14-10) proporciona la velocidad por partícula. Para partículas esféricas empacadas con una fracción de espacios vacíos ϵ_B, el número de partículas por unidad de volumen es $3\epsilon_B/4\pi r_s^3$, por lo que

---

[16] J. B. Rosen, *J. Chem. Phys.*, 20, 387 (1952); *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1590 (1954); H. C. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1664 (1944); N. K. Heister y T. Vermeulen, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 505 (1952); S. Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, 10, 246 (1964); *AIChE J.*, 11, 34 (1965); *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 3, 179 (1964).
[17] M. Sagara, S. Masamunc y J. M. Smith, *AIChE J.*, 13, 1226 (1967).

$$\mathbf{r}_P \rho_B = \frac{3\varepsilon_B k(r_c/r_s)^2 (C_A)_b}{r_s[1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)]} \tag{14-30}$$

Entonces, la Ec. (14-29) se transforma en

$$-u \frac{\partial (C_A)_b}{\partial z} = \frac{3\varepsilon_B k(r_c/r_s)^2 (C_A)_b}{r_s[1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)]} + \varepsilon_B \frac{\partial (C_A)_b}{\partial t} \tag{14-31}$$

Esta ecuación expresa $(C_A)_b$ en términos del radio r_c del núcleo sin reaccionar, que es la función del tiempo descrita por la Ec. (14-14). Las Ecs. (14-31) y (14-14) establecen $C_{A_b}(t, z)$ y $r_c(t, z)$. Las condiciones límite son

$$(C_A)_b = (C_A)_0 \qquad \text{a} \quad z = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \tag{14-32}$$

$$r_c = r_s \qquad \text{a} \quad t = 0 \quad \text{para } z \geq 0 \tag{14-33}$$

Estas ecuaciones pueden resolverse numéricamente para obtener curvas de la forma mostrada en la Fig. 14-6. El valor de r_c (t, z) que resulta, puede convertirse a $x(t, z)$ por medio de la Ec. (14-20).

Nótese que, si $(C_A)_b$ es esencialmente constante, lo que corresponde a un gran exceso del reactante A la Ec. (14-31) desaparece y la resolución de la Ec. (14-14) es la misma que se dio en la Sec. 14-4; esto es, la Ec. (14-19) o la (14-19*a*) en términos de la conversión.

Reactor de lecho móvil. Un segundo tipo de reactor en el que C_b puede variar con la posición es de tipo de *lecho móvil.* Los hornos inclinados o verticales y los reactores de transporte con flujos de fluido y sólido a contracorriente o con corrientes concurrentes (Fig. 14-7), son ejemplos típicos. En estos casos se logra el estado estable en cuanto a que las propiedades en cualquier punto del lecho no cambian con el tiempo. El comportamiento de este tipo de reactor puede describirse en una forma relativamente simple, siempre y cuando tanto la fase fluida como la sólida estén en flujo tapón. En estas condiciones, el tiempo de residencia es el mismo para todas las partículas. Está relacionado con un elemento Δz del reactor por medio de la expresión

$$\Delta t = \Delta\theta = \frac{\text{(vol. de partículas)}}{\text{(vel. vol. de flujo de part.)}} = \frac{A_c(\Delta z)(\varepsilon_s)}{\text{(vel. flujo masa) } \rho_s} \tag{14-34}$$

$$\Delta t = \frac{\varepsilon_s \rho_s}{G_s} \Delta z$$

o bien

$$dt = \frac{\varepsilon_s \rho_s}{G_s} dz \tag{14-35}$$

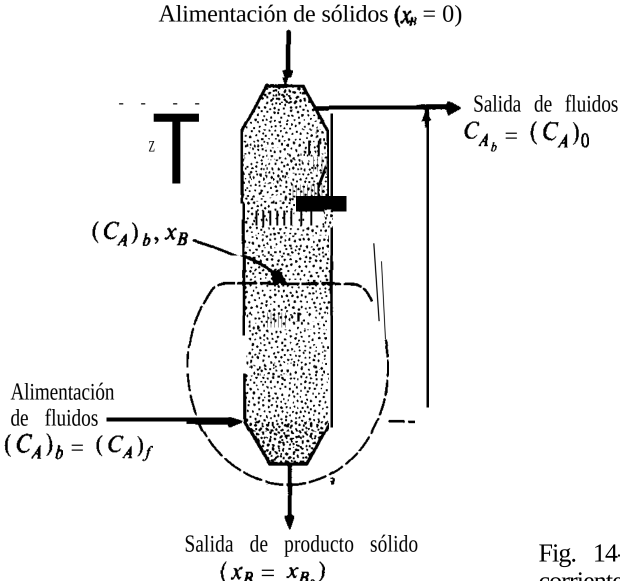


Fig. 14-7 Reactor de flujo a contracorriente y lecho móvil.

donde z = longitud del reactor (desde la entrada de los sólidos)
ϵ_S = retención fraccionaria de sólidos (fracción del volumen de reactor ocupada por sólidos)
G_S = velocidad superficial de masa de los sólidos a z
$\rho_s * \rho_B$ = densidad de las partículas (se supone constante)
A_c = área de la sección transversal de la columna

Al sustituir dt por este valor en la Ec. (14-14), se obtiene la variación de r_c con la longitud del reactor z, siempre y cuando sea valido el concepto del núcleo menguante. El resultado es

$$\frac{dr_c}{dz} = -\frac{\varepsilon_s bM_B k(C_A)_b}{G_s[1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)]} \tag{14-36}$$

El radio r_c puede escribirse en términos de la conversión por medio de la Ec. (14-20). En esta forma, la Ec. (14-36) es

$$\frac{dx_B}{dz} = \frac{3\varepsilon_s bM_B k(C_A)_b(1 - x_B)^{2/3}}{G_s r_s\{1 + (k/k_m)(1 - x_B)^{2/3} + (kr_s/D_e)(1 - x_B)^{1/3}[1 - (1 - x_B)^{1/3}]\}} \tag{14-37}$$

Antes de poder integrar la Ec. (14-37), $(C_A)_b$ debe expresarse en términos de x_B. Un balance de masa del reactante A alrededor de una sección del reactor que incluya la parte inferior (Fig. 14-7), proporciona esta relación. Dicho balance es

$$u[(C_A)_f - (C_A)_b] = \frac{G_s}{bM_B}(x_{B_o} - x_B) \tag{14-38}$$

o

$$(C_A)_b = (C_A)_f - \frac{G_s}{ubM_B}(x_{B_o} - x_B) \tag{14-39}$$

En este caso, u es la velocidad superficial axial del fluido (constante en el reactor para flujo tapón), x_{B_o} es la conversión de B en los sólidos que salen del reactor, y $(C_A)_f$ es la concentración de A en la alimentación. Podemos ya incluir la Ec. (14-39) en la Ec. (14-37) e integrar la expresión resultante desde $x_B = 0$, para obtener la conversión de B para cualquier longitud de reactor. Sin embargo, si el proceso es isotérmico y se produce una mol de material gaseoso E por cada mol de reactante gaseoso A, la velocidad u será constante (excepto por el efecto de la variación de presión) en todo el reactor. No obstante, G_s casi siempre es variable, pues el peso molecular del producto F sera diferente al del reactante B. Sucede de todas formas, que G_s puede expresarse en términos de la velocidad de masa de los solidos en la alimentación y la conversión x_B (véase el Prob. 14-10). Se requiere un procedimiento de tanteos, pues la conversión de salida deseada se presenta en la Ec. (14-39). Se puede suponer un valor de x_{B_o} y evaluar el perfil x-z. Cuando la conversión a z = L concuerda con el valor supuesto, no es necesario continuar los tanteas. Si se requiere la longitud de reactor para lograr una cierta conversión, no es necesario aplicar el procedimiento de tanteos (Ej. 14-3).

Ejemplo 14-3. Se desea diseñar un reactor de lecho móvil a contracorriente, con un flujo descendente de sólidos y ascendente de gas, tal como lo ilustra la Fig. 14-7, para la reducción de gránulos de FeS_2 a FeS (véase el Ej. 14-1). El reactor operará a 1 atm de presión con régimen isotérmico a 495 °C. El diametro del reactor deberá ser 0.90 m con una velocidad de flujo de gas de 2.6 m^3/s de una mezcla de 70% de CO_2 y 30% de H_2 (el CO_2 es inerte). Por la parte superior del reactor se alimentaran gránulos relativamente grandes y especialmente preparados, de 0.01 m (esferas equivalentes) a una velocidad de 0.5 kg/s.

Los gránulos de FeS_2 tienen una reactividad alta y forman una capa muy porosa de FeS durante la reacción. La constante de velocidad es cien veces mayor que la dada por la Ec. (C) del Ej. 14-1. La difusividad efectiva para los poros grandes de la capa de producto de FeS sera 3.6 x 10^{-7} m^2/s.

Desprecie la resistencia externa a la difusión y cualquier variación del diámetro total del granulo a medida que se verifica la reacción. La fracción de sólidos ϵ_s en el lecho sera 0.5. Suponga que la densidad del granulo es constante e igual a la del FeS_2, esto es, 5.0 x 10^3 kg/m^3. Puesto que el peso molecular del FeS difiere poco del correspondiente al FeS_2, considere G_s como constante e igual al valor que tiene la alimentación (x_B = 0).

Calcule la longitud de reactor que se requiere para una conversión del 70% del FeS_2 a FeS.

SOLUCIÓN: Supóngase que ambas corrientes están en flujo tapón y que se puede aplicar el modelo de núcleo menguante para la velocidad total. Entonces, la Ec. (14-37) es válida para A siendo el hidrógeno y B el FeS_2.

La concentración de hidrógeno en la alimentación es

$$(C_{H_2})_f = \frac{1(0.30)}{R_g T} = \frac{}{82(495 + 273)} = 4.76 \times 10^{-6} \text{ mol g/cm}^3$$

$$= 4.76 \times 10^{-3} \text{ mol kg/m}^3$$

La velocidad del gas y la velocidad de masa del sólido en la alimentación serán:

$$u = \frac{2.6}{(\pi/4)(0.9)^2} = 4.09 \text{ m/s}$$

Y

$$G_s = \frac{0.5}{(\pi/4)(0.9)^2} = 0.786 \text{ kg/(m)}^2\text{(s)}$$

Puesto que $b = 1$, $M_B = 120$ para el FeS_2, y $x_{B_0} = 0.7$, por lo que la Ec. (14-39) se transforma en

$$(C_{H_2})_b = 4.76 \times 10^{-3} \quad \frac{0.786}{4.09(1)120} (0.7 - x_B)$$

$$= 4.76 \times 10^{-3} - 1.61 \times 10^{-3}(0.7 - x_B) \qquad \text{(A)}$$

En base a la Ec. (C) del Ej. 14-1,

$$k = 100(3.8 \times 10^5) \exp[-30{,}000/R_g(768)], \text{ cm/s}$$

$$= 1.08 \times 10^{-1} \text{ cm/s, or } 1.08 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$kr_s/D_e = \frac{1.08 \times 10^{-3}(0.01/2)}{3.6 \times 10^{-7}} = 15$$

Puesto que la difusión externa es insignificante, k_m es muy alta y el término de k_m en la Ec. (14-37) tiende a cero. Entonces, sustituyendo $(C_{H_2})_b$ por la Ec. (A) y otros valores numéricos, se obtiene

$$\frac{dx_B}{dz} = \frac{3(0.5)(1)(120)1.08 \times 10^{-3}}{0.786(0.01/2)} \frac{[4.76 - 1.61(0.7 - x_B)]10^{-3}(1 - x_B)^{2/3}}{1 + 15(1 - x_B)^{1/3}[1 - (1 - x_B)^{1/3}]}$$

$$\frac{dx_B}{dz} = f(x_B) = 49.5 \times 10^{-3} \frac{[4.76 - 1.61(0.7 - x_B)](1 - x_B)^{2/3}}{1 + 15(1 - x_B)^{1/3}[1 - (1 - x_B)^{1/3}]} \qquad \text{(B)}$$

En la parte superior de la columna, $x_B = 0$ y la Ec. (B) conduce a

$$\frac{dx_B}{dz} = 49.5 \times 10^{-3} \frac{4.76 - 1.61(0.7)}{1} = 0\,18 \text{ m}^{-1}$$

Si esta velocidad de aumento de la conversión con la longitud del reactor fuera igual en todo el reactor, se necesitaría una **columna de** solamente 0.7/0.18 = 3.9 m para un 70% de conversión. Sin embargo, dx_B/dz disminuye con z. A medida que se acumula una capa de FeS en las partículas, la resistencia a la difusión de la transferencia de hidrógeno a través de dicha capa comienza a aumentar. Esto reduce la velocidad total de reacción. Por tanto, en la zona de alimentación en el fondo, $x_B = 0.7$, y la Ec. (B) nos da

$$\frac{dx_B}{dz} = 49.5 \times 10^{-3} \frac{4.76(0.3)^{2/3}}{1 + 15(0.3)^{1/3}[1 - (0.3)^{1/3}]} = 0.024 \text{ m}^{-1}$$

Para determinar la longitud de reactor requerida, podemos escribir la Ec. (B) en forma integrada como

$$\int_0^L dz = \int_0^{0.7} \frac{dx_B}{f(x_B)}$$

o bien

$$L = \int_0^{0.7} \frac{dx_B}{f(x_B)} \qquad \text{(C)}$$

donde $f(x_B)$ se define en la Ec. (B). La integración numérica nos da

$$L = 14 \text{ m}$$

PROBLEMAS

14-1. Se investiga una reacción gas-sólido no catalítica del tipo discutido en la Sec. 14-3, midiendo el tiempo requerido para la conversión completa del dlido *B* en función del diámetro de partícula. Los resultados son como sigue:

Diámetro de partícula, mm	0.063	0.125	0.250
Tiempo para conversión completa, min	5.0	10.0	20.0

Si la resistencia a la difusión de la fase gaseosa alrededor de la partícula es despreciable, ¿qué mecanismo controla a la velocidad de reacción?

14-2. En mediciones para una reacción del tipo discutido en la Sec. 14-3, el tiempo requerido para conversiones iguales es directamente proporcional al diámetro de partícula a conversiones bajas, pero se vuelve proporcional al cuadrado del tamaño de partícula a medida que la conversión aumenta. ¿Qué se puede decir sobre el mecanismo que controla a la velocidad? La resistencia a la difusión en el gas que rodea a las partículas es nuevamente despreciable.

14-3. La reacción descrita en el Prob. 14-1 se va a llevar a cabo haciendo pasar el gas reactante cruzando sobre una malla móvil que transporta las partículas sólidas. La velocidad de la malla es tal que las partículas están expuestas a la corriente gaseosa durante 9 min. Considerando la distribución de tamaños de partícula que se da a continuación, ¿cuál será la conversión promedio a la salida del reactor? ¿Cuál sera la conversión para las partículas de 0.063 mm?

Diámetro de partículas mm	0.063	0.125	0.250	0.500
% en peso	25	35	35	5

La composición del gas no cambia significativamente durante el flujo por la malla.

14-4. Una alimentación sólida de partículas esféricas de ¼ plg de *B* puro va a reaccionar en un horno giratorio (por ejemplo, un horno de cal o de cemento). El gas *A* en contacto con los sólidos es de composición uniforme. La totalidad del proceso se efectúa en condiciones isotérmicas. La reacción es de primer orden con respecto a *A*, irreversible y con la siguiente estequiometrla:

$$A(g) + B(s) \rightarrow C(s) + D(g)$$

La sustancia *B* no es porosa, pero el producto C forma una capa porosa alrededor del núcleo sin reaccionar, a medida que se verifica la reacción. En el horno, los sólidos se mueven con flujo tapón de un extremo al otro de la unidad a una velocidad de 0.1 plg/s. Se desea diseñar un horno para obtener un 90% de conversión de *B*.

Los estudios a pequeña escala de esta reacción, indican que la resistencia a la difusión entre la superficie de la partícula y el gas es despreciable. En un reactor por lotes con agitación, operado a la misma temperatura y composición de gas, se obtuvieron los siguientes datos:

Una conversión de 87.5% en 1 h al usar partículas de ⅛ plg.
Una conversión de 65.7% en 1 h 24 min con partículas de ¼ plg.

(a) Calcule la longitud requerida para,el horno. (*b*) En el futuro, es posible que sea necesario usar una alimentación de *B* consistiendo de 20% en peso de partículas de ⅛ plg, 50% en peso de partículas de ¼ plg y 30% en peso de partículas de ⅜ plg. Calcule la conversión promedio en el producto de esta alimentación mezclada, usando el reactor diseñado en la parte (u).

14-5. Una planta produce HCl y Na_2SO_4 a partir de sal y ácido sulfúrico en un reactor de transporte (Fig. 14-5). El reactor opera a unos 900 °F, por lo que el NaCl y el Na_2SO_4 son sólidos, el HCl es gas y el H_2SO_4 existe como H_2O y SO_3 gaseosos (véase el Ej. 14-2). El H_2O está presente en gran exceso: En condiciones normales, el tiempo de residencia de las partículas (r_s = 0.05 cm) en el reactor es 10 s, y la conversión de NaCl es 100%. Se obtiene un nuevo suministro de sal que tiene partículas del doble de diámetro que el material normal. Si la velocidad de los sólidos y los gases y todas las demás condiciones de operación se mantienen constantes, ¿cuál tendria que ser el tiempo de residencia para obtener una conversión completa de las nuevas partículas de sal?

Existe una diferencia de concentración de SO_3 despreciable entre el gas global y la superficie de las partículas. Las partículas permanecen esféricas y de diámetro constante, independientemente de la conversión a Na_2SO_4. A diferencia de la situación en el Ej. 14-2, se espera que la resistencia a la reacción en la interfase de la sal, aunque significativa, no sea el factor que controla para ninguno de los tamaños de partícula de la sal. La reacción química es de primer orden con respecto al SO_3. La difusividad del SO_3 a través de la capa de $NaSO_4$ es de 0.01 cm^2/s, y la constante de velocidad de primer orden de la reacción es 0.5 cm/s. El reactor opera totalmente isotérmico.

14-6. La reducción del FeS_2 a FeS se lleva a cabo en un reactor tubular con flujo ascendente de hidrógeno y descendente de sólidos. El reactor operará a 495 °C y 1 atm de hidrógeno puro. Para estas condiciones, la resistencia a la difusión en fase gaseosa es despreciable. La difusividad de hidrógeno en la capa de producto, y la constante de velocidad de reacción en la superficie del FeS_2 tendrán los mismos valores del Ej. 14-1. Los tamaños y las DTR para las partículas en el reactor son:

Radio de partículas, mm	0.05	0.10	0.15	0.20
Fracción de peso	0.10	0.30	0.40	0.20
Peso de residencia $\theta/\bar{\theta}$	1 40	1.10	0.95	0.75

Pudiéndose suponer que la fracción molar de hidrógeno en el gas es constante y unitaria, ¿cuál será la conversión promedio de FeS_2 a FeS en un reactor con un tiempo medio de residencia de 60 min?

14-7. A. Reconsidere el Ej. 14-3 para una alimentación de gas de'2.6 m^3/s de hidrógeno puro. ¿Qué conversión de FeS_2 se lograría en un reactor de 14 m de longitud? Todas las demás condiciones son las mismas que las del Ej. 14-3.

B. Si se usara un reactor de 14, y la conversión de 70% fuera adecuada, ¿cuánto aumentaría la velocidad de los sólidos si la alimentación de gas fuera hidrógeno puro en vez de 30% de H_2 y 70% de CO_2?

14-8. A. ¿Cuál es el tiempo de residencia de las partículas en el reactor del Ej. 14-3?

B. ¿Cuál sería el tiempo de residencia en la parte B del Prob. 14-7?

14-9. En los tratamientos cuantitativos y los ejemplos de este capítulo, los productos de la reación siempre contenían un sólido. Considérese una reacción de gasificación de hulla del siguiente tipo:

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$$

donde sólo se obtienen productos gaseosos. Este tipo de reacción también podría corresponder a la regeneración de carbón activado envenenado usando vapor de agua, reemplazando $C(s)$ por la sustancia orgánica adsorbida en el carbón activado.

A. Obtenga una expresión para la gasificación de hulla, análoga a la Ec. (14-19*a*), mostrando cómo varía con el tiempo de reacción la conversión de C.

B. ¿Qué formas de la ecuación obtenida en la parte A son aplicables cuando

(1) la velocidad total está controlada por la transferencia de masa;

(2) la resistencia externa a la transferencia de masa es despreciable?

14-10. Considere un reactor de gasificación de hulla de lecho móvil operando a contracorriente (Fig. 14-7). Suponga que la única reacción es la del Prob. 14-9. Obtenga una

ecuación diferencial, análoga a la Ec. (14-37), que relacione el grado de gasificación con la longitud del reactor. En contraste con el Ej. 14-3, la velocidad de masa G_s de los sólidos puede variar notablemente a lo largo de la longitud del reactor. Tome en cuenta esta variación expresando G_s en términos de la velocidad de alimentación de sólidos y la conversión de la hulla. Nótese también que, al integrar la ecuación diferencial, la velocidad u del gas puede variar en forma significativa a lo largo del reactor, pues se forman dos moles de gas por cada mol de vapor de agua que se consume.

INDICE

INGENIERIA DE LA CINETICA QUIMICA

La nueva edición de este libro de gran éxito continua enfatizando los principios y la aplicación de los métodos de la cinética y del diseño de los reactores. Presenta los métodos numéricos que los ingenieros químicos utilizan para resolver los problemas actuales en el diseño de la teoría del diseño de reactores. Los ejemplos del análisis de los datos experimentales recopilados con base en los reactores de laboratorio, muestran a los lectores la forma en que se puede extraer información que sea útil para el diseño. El Dr. Smith suministra la información referente a la cinética, a las ecuaciones, y da las respuestas efectivas a los problemas de los sistemas reales y del reactor químico. Puesto que el autor explica todos los conceptos de una manera clara, concisa e inclusive de una forma técnicamente contundente, los lectores pueden calcular y entender los resultados de los problemas del diseño de reactores. Al conservar el enfoque práctico de la edición anterior, esta nueva edición sigue proporcionando una imagen real de la forma en que la cinética y los procesos de transportación interactúan, y asimismo la manera que esta interacción afecta al diseño de reactores. Esta edición presenta una discusión más amplia de las ecuaciones de la conservación de la masa y desarrolla ecuaciones específicas que son aplicables a varios tipos de reactores. Las recientes discusiones sobre los reactores de recirculación y de lecho percolador, junto con los reactores de lecho fluidizado de amplia cobertura y los de suspensión, provee a los lectores de un entendimiento de la forma en que éstos funcionan. Asímismo, los nuevos y excelentes ejercicios y problemas permiten a los lectores aplicar la teoría del diseño de reactores. También se presenta como una novedad de esta edición el uso de las unidades del S.I. a lo largo de todo el libro.

ACERCA DEL AUTOR.

J.M. Smith que actualmente es profesor de ingeniería química en la University of California Davis, ha enseñado durante 35 años la ingeniería de las reacciones químicas. Ha recibido su título de licenciatura en química aplicada del California Institute of Technology, y su título de doctorado en ciencias del Masaachusetts Institute of Technology.

Ampliamente respetado en su campo, el Dr Smith ha sido asesor de múltiples compañías petroleras y químicas a lo largo de 25 años y ha recibido premios nacionales del American Institute of Chemical Engineering. También es miembro de la National Academy of Engineering.



COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL, S.A. DE C.V.